

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-287410

(P2002-287410A)

(43)公開日 平成14年10月3日(2002.10.3)

(51)Int.Cl.⁷
G 0 3 G 9/08

識別記号
3 7 4

F I
G 0 3 G 9/08

テーマコード(参考)
3 7 4 2 H 0 0 5

3 6 5
3 7 5

G 0 3 G 9/08

3 6 5
3 7 5
3 8 1

9/087

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 28 頁)

(21)出願番号 特願2001-85033(P2001-85033)

(22)出願日 平成13年3月23日(2001.3.23)

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 大村 健

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式
会社内

(72)発明者 大柴 知美

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式
会社内

(72)発明者 添田 香織

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式
会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 静電荷像現像用トナー、静電荷像現像用トナーの製造方法及び画像形成方法

(57)【要約】

【課題】 ハーフトーンの均一性が良好であり、微細ドットのチリが無く、転写率、転写体のフィルミング等の特性にも優れている静電荷像現像用トナーを提供する。

【解決手段】 形状係数が1.2～1.6の範囲にある割合が65個数%以上、形状係数の変動係数が16%以下、個数粒度分布における個数変動係数が27%以下であるトナー粒子の表面が、短軸の長さに対する長軸の長さの比が2～20、該長軸の長さが10～200nmである酸化チタン微粒子または、円形度係数が0.976～1.000、個数平均粒径が35～140nmである疎水化处理したシリカ粒子を有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 樹脂、着色剤と外添剤を有するトナー粒子を含み、該トナー粒子の個数平均粒径が $2\sim 10\mu\text{m}$ であり、形状係数が $1.2\sim 1.6$ の範囲にある前記トナー粒子の全トナー粒子における割合が65個数%以上であり、且つ、前記トナー粒子の形状係数の変動係数が16%以下、個数粒度分布における個数変動係数が27%以下である静電荷像現像用トナーにおいて、前記トナー粒子の表面が、短軸の長さに対する長軸の長さの比が $2\sim 2.0$ 、該長軸の長さが $10\sim 200\text{nm}$ である酸化チタン微粒子または、円形度係数が $0.976\sim 1.000$ 、個数平均粒径が $35\sim 140\text{nm}$ である疎水化処理した金属酸化物粒子を有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 疎水化処理した金属酸化物粒子がシリカ粒子であることを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 樹脂、着色剤と外添剤を有するトナー粒子を含み、該トナー粒子の個数平均粒径が $2\sim 10\mu\text{m}$ であり、形状係数が $1.2\sim 1.6$ の範囲にある前記トナー粒子の全トナー粒子における割合が65個数%以上であり、且つ、前記トナー粒子の形状係数の変動係数が16%以下、個数粒度分布における個数変動係数が27%以下である静電荷像現像用トナーにおいて、該外添剤の少なくとも1種が、爆燃法により製造された金属酸化物粒子であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項4】 爆燃法により製造された金属酸化物粒子がシリカ粒子であることを特徴とする請求項3に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項5】 樹脂、着色剤と外添剤を有するトナー粒子を含み、該トナー粒子の個数平均粒径が $2\sim 10\mu\text{m}$ であり、形状係数が $1.2\sim 1.6$ の範囲にある前記トナー粒子の全トナー粒子における割合が65個数%以上であり、且つ、前記トナー粒子の形状係数の変動係数が16%以下、個数粒度分布における個数変動係数が27%以下である静電荷像現像用トナーにおいて、前記トナー粒子が、水系媒体中で樹脂粒子を凝集、融着させる工程を経て作製され、前記トナー粒子中の残留界面活性剤量が $1\sim 1000\text{ppm}$ 、2価または3価金属元素の含有量が $250\sim 20000\text{ppm}$ であり、表面処理され、且つ、水可溶性成分量が $2\sim 1800\text{ppm}$ である酸化チタン微粒子を前記トナー粒子表面に有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項6】 トナー粒子の中で、角がない該トナー粒子の割合が50個数%以上であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項7】 トナー粒子の粒径を $D(\mu\text{m})$ とすると、自然対数 $\ln D$ を横軸にとり、該横軸を 0.23 間

2

隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおける最頻階級に含まれる該トナー粒子の相対度数(m_1)と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれる前記トナー粒子の相対度数(m_2)との和(M)が70%以上であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項8】 トナー粒子が、水系媒体中において重合性単量体を重合して得られる樹脂を有することを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項9】 トナー粒子のBET比表面積が $1.1\sim 3.5\text{g/m}^2$ であることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項10】 トナー粒子を透過型電子顕微鏡で撮影した断面写真において、低輝度の島の重心におけるボロノイ多角形の面積の平均値が $20000\sim 120000\text{nm}^2$ 、変動係数が25%以下であることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項11】 トナー粒子を透過型電子顕微鏡で撮影した断面写真において、低輝度の島の重心におけるボロノイ多角形の面積の平均値が $40000\sim 100000\text{nm}^2$ 、変動係数が20%以下であることを特徴とする請求項1～10のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項12】 トナー粒子を透過型電子顕微鏡で撮影した断面写真において、低輝度の島の重心におけるボロノイ多角形の面積の平均値が $20000\sim 120000\text{nm}^2$ であり、 160000nm^2 以上の成分を3～20%含むことを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項13】 トナー粒子が離型剤を含み、該離型剤が炭素数が $12\sim 35$ の高級アルコールまたは炭素数 $12\sim 35$ の高級脂肪酸を有するエステル化合物を含むことを特徴とする請求項1～12のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項14】 請求項1～13のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナーを製造するに当たり、トナー粒子の表面に、短軸の長さに対する長軸の長さの比が $2\sim 2.0$ 、長軸の長さが $10\sim 200\text{nm}$ である酸化チタン微粒子を外添固着する工程を有し、次いで、円形度係数 0.976 以上、個数平均粒径が $35\sim 140\text{nm}$ であり、爆燃法により製造され、且つ、疎水化処理した金属酸化物粒子を外添固着する工程を有することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項15】 疎水化処理した金属酸化物粒子がシリカ粒子であることを特徴とする請求項14に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項16】 請求項1～13のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナーを製造するに当たり、樹脂粒子

(3)

3

を水系媒体中で凝集、融着させて得られ、残留界面活性剤を1~1000ppm含み、且つ、2価または3価の金属元素を250~20000ppm含有する着色粒子の表面上に、外添剤の少なくとも1種として、水可溶性成分量を2~1800ppm含有する酸化チタン微粒子を固着させ、トナー粒子を得ることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項17】 電子写真感光体上に帯電、像露光を行って形成した静電潜像を、静電荷像現像用トナーにて現像し形成したトナー画像を、接触転写方式を用いて転写材に転写し、その後分離、定着及びブリーニングを行う各工程を繰り返す画像形成方法において、請求項1~13のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナーを使用することを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、静電荷像現像用トナー、静電荷像現像用トナーの製造方法及び画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】今日、電子写真法に代表される静電潜像現像法は、高速で高品質な画像が安定して得られる完成度の高い方法として、プリンタ、複写機、ファクシミリ等の画像形成方法に広く用いられているが、なお、いくつかの問題点も残っている。

【0003】例えば、従来、粉砕法で調製されたトナーでは、トナー中に分散された材料が破断面に不均一に存在し、トナー同士の表面性が一定になりにくく、転写工程でのバラツキが発生しやすく、カラー画像としての色再現性が低下しやすいという問題点を有している。

【0004】一方、静電潜像現像用トナーは高画質化の観点から小粒径化が望まれている。小粒径トナーを製造する方法として近年重合法トナーの開発が盛んである。この重合法トナーには樹脂粒子と必要に応じて着色剤粒子とを会合あるいは塩析、凝集、融着させて不定形化したトナーを調製する方法や、ラジカル重合性モノマーと着色剤とを分散し、ついで水系媒体等に所望のトナー粒径になるように液滴分散し、懸濁重合する方法等がある。

【0005】しかしながら、懸濁重合法を適用して作製されたトナー粒子は球形で表面性が均一なトナーを形成することができるため、トナー間での均一性は高くなるが、形状が球形なため、潜像担持体に対する付着性が高くなるため、転写性が低下しやすいという問題点があった。

【0006】そこで、界面活性剤を含む水系媒体中で重合した樹脂粒子を該樹脂粒子の臨界凝集濃度以上の凝集剤と、水に対して無限溶解する有機溶媒で処理されて造られたことを特徴とする非球形粒子に関するものが、特開平11-194540号に開示されている。

4

【0007】上記記載の技術では、凝集剤として2価または3価の金属塩を使用することで、形状の均一性、帯電量の均一性に優れ、鮮鋭性の高い画像が得られるが、2価または3価の金属塩の存在により界面活性剤のクラフト点が上昇し、水に難溶の析出物を形成する。この析出物が、着色粒子すなわちトナーを水系媒体から分離したのちもトナーに付着した状態で存在し、高温高湿下でカブリが発生しやすくなり、また転写性低下がおきやすい等の問題点があった。

10 【0008】また、特に高画質化実現の為には、トナー粒子を小粒径に調製し、且つ、トナー粒子の形状を均一化することが好ましいが、そのようなトナー粒子の問題点として、ハーフトーンの均一性、微細ドットのチリの発生、転写率の低下、転写体のフィルミング等の問題点があり、前記の問題点の解決が要望されていた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ハーフトーンの均一性が良好であり、微細ドットのチリが無く、転写率、転写体のフィルミング等の特性にも優れている静電荷像現像用トナーを提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、下記の項目1~17によって達成された。

【0011】1. 樹脂、着色剤と外添剤を有するトナー粒子を含み、前記トナー粒子の個数平均粒径が2~10μmであり、形状係数が1.2~1.6の範囲にある前記トナー粒子の全トナー粒子における割合が65個数%以上であり、且つ、前記トナー粒子の形状係数の変動係数が16%以下、個数粒度分布における個数変動係数が27%以下である静電荷像現像用トナーにおいて、前記トナー粒子の表面が、短軸の長さに対する長軸の長さの比が2~20、前記長軸の長さが10~200nmである酸化チタン微粒子または、円形度係数が0.976~1.000、個数平均粒径が35~140nmである疎水化処理した金属酸化物粒子を有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【0012】2. 疎水化処理した金属酸化物粒子がシリカ粒子であることを特徴とする前記1に記載の静電荷像現像用トナー。

40 【0013】3. 樹脂、着色剤と外添剤を有するトナー粒子を含み、前記トナー粒子の個数平均粒径が2~10μmであり、形状係数が1.2~1.6の範囲にある前記トナー粒子の全トナー粒子における割合が65個数%以上であり、且つ、前記トナー粒子の形状係数の変動係数が16%以下、個数粒度分布における個数変動係数が27%以下である静電荷像現像用トナーにおいて、前記外添剤の少なくとも1種が、爆燃法により製造された金属酸化物粒子であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

50 【0014】4. 爆燃法により製造された金属酸化物粒

(4)

5

子がシリカ粒子であることを特徴とする前記3に記載の静電荷像現像用トナー。

【0015】5. 樹脂、着色剤と外添剤を有するトナー粒子を含み、前記トナー粒子の個数平均粒径が $2 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、形状係数が $1.2 \sim 1.6$ の範囲にある前記トナー粒子の全トナー粒子における割合が65個数%以上であり、且つ、前記トナー粒子の形状係数の変動係数が16%以下、個数粒度分布における個数変動係数が27%以下である静電荷像現像用トナーにおいて、前記トナー粒子が、水系媒体中で樹脂粒子を凝集、融着させる工程を経て作製され、前記トナー粒子中の残留界面活性剤量が $1 \sim 1000 \text{ppm}$ 、2価または3価金属元素の含有量が $250 \sim 20000 \text{ppm}$ であり、表面処理され、且つ、水可溶性成分量が $2 \sim 1800 \text{ppm}$ である酸化チタン微粒子を前記トナー粒子表面に有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【0016】6. トナー粒子の中で、角がない前記トナー粒子の割合が50個数%以上であることを特徴とする前記1～5のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【0017】7. トナー粒子の粒径を $D (\mu\text{m})$ とするとき、自然対数 $\ln D$ を横軸にとり、前記横軸を0.23間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおける最頻階級に含まれる前記トナー粒子の相対度数($m1$)と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれる前記トナー粒子の相対度数($m2$)との和(M)が70%以上であることを特徴とする前記1～6のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【0018】8. トナー粒子が、水系媒体中において重合性単量体を重合して得られる樹脂を有することを特徴とする前記1～7のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【0019】9. トナー粒子のBET比表面積が $1.1 \sim 3.5 \text{g/m}^2$ であることを特徴とする前記1～8のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【0020】10. トナー粒子を透過型電子顕微鏡で撮影した断面写真において、低輝度の島の重心におけるポロノイ多角形の面積の平均値が $20000 \sim 120000 \text{nm}^2$ 、変動係数が25%以下であることを特徴とする前記1～9のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【0021】11. トナー粒子を透過型電子顕微鏡で撮影した断面写真において、低輝度の島の重心におけるポロノイ多角形の面積の平均値が $40000 \sim 100000 \text{nm}^2$ 、変動係数が20%以下であることを特徴とする前記1～10のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【0022】12. トナー粒子を透過型電子顕微鏡で撮影した断面写真において、低輝度の島の重心におけるポロノイ多角形の面積の平均値が $20000 \sim 12000$

6

0nm^2 であり、 160000nm^2 以上の成分を3～20%含むことを特徴とする前記1～11のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【0023】13. トナー粒子が離型剤を含み、前記離型剤が炭素数が $12 \sim 35$ の高級アルコールまたは炭素数 $12 \sim 35$ の高級脂肪酸を有するエステル化合物を含むことを特徴とする前記1～12のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナー。

【0024】14. 前記1～13のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナーを製造するに当たり、トナー粒子の表面に、短軸の長さに対する長軸の長さの比が $2 \sim 20$ 、長軸の長さが $10 \sim 200 \text{nm}$ である酸化チタン微粒子を外添固着する工程を有し、次いで、円形度係数0.976以上、個数平均粒径が $35 \sim 140 \text{nm}$ であり、爆燃法により製造され、且つ、疎水化処理した金属酸化物粒子を外添固着する工程を有することを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【0025】15. 疎水化処理した金属酸化物粒子がシリカ粒子であることを特徴とする前記14に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【0026】16. 前記1～13のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナーを製造するに当たり、樹脂粒子を水系媒体中で凝集、融着させて得られ、残留界面活性剤を $1 \sim 1000 \text{ppm}$ 含み、且つ、2価または3価の金属元素を $250 \sim 20000 \text{ppm}$ 含有する着色粒子の表面上に、外添剤の少なくとも1種として、水可溶性成分量を $2 \sim 1800 \text{ppm}$ 含有する酸化チタン微粒子を固着させ、トナー粒子を得ることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【0027】17. 電子写真感光体上に帯電、像露光を行って形成した静電潜像を、静電荷像現像用トナーにて現像し形成したトナー画像を、接触転写方式を用いて転写材に転写し、その後分離、定着及びクリーニングを行う各工程を繰り返す画像形成方法において、前記1～13のいずれか1項に記載の静電荷像現像用トナーを使用することを特徴とする画像形成方法。

【0028】以下、本発明を詳細に説明する。本発明においては、請求項1～13に係る静電荷像現像用トナーを用いることにより、従来の小粒径、且つ、均一形状を有する高画質対応トナー粒子の問題点、即ち、ハーフトーンの均一性、微細ドットのチリの発生、転写率低下、転写体のフィルミング発生等の問題点を同時に解決した。

【0029】上記の問題点を有する小粒径且つ、均一形状を有するトナー粒子とは、トナー粒子の形状係数が $1.2 \sim 1.6$ の範囲にある割合が65個数%以上であり、且つ、前記トナー粒子の形状係数の変動係数が16%以下、個数粒度分布における個数変動係数が27%以下である。

【0030】本発明の静電荷像現像用トナーの粒径につ

(5)

8

7
いて説明する。本発明のトナーの粒径としては、個数平均粒径で2～10 μ mの粒子が用いられるが、更に、高画質な画像を得る観点からは、好ましくは3～8 μ mに調整される。この粒径は、後に詳述するトナーの製造方法において、凝集剤の濃度や有機溶媒の添加量、融着時間、重合体の組成によって制御することができる。

【0031】個数平均粒径が2～10 μ mであることにより、定着工程において、飛翔して加熱部材に付着しオフセットを発生させる付着力の大きいトナー微粒子が少なくなり、また、転写効率が高くなってハーフトーンの画質が向上し、細線やドット等の画質が向上する。

【0032】トナーの個数平均粒径は、コールターカウンターT A-II、コールターマルチサイザー、SLAD 1100（島津製作所社製レーザー回折式粒径測定装置）等を用いて測定することができる。

【0033】本発明においては、コールターマルチサイザーを用い、粒度分布を出力するインターフェース（日科機製）、パーソナルコンピュータを接続して使用した。前記コールターマルチサイザーにおけるアパーチャーとしては100 μ mのものをを用いて、1 μ m以上（例えば1～40 μ m）のトナーの体積分布を測定して粒度分布および個数平均粒径を算出した。

【0034】トナー粒子の形状係数について説明する。本発明のトナーの形状係数は、下記式により示されるものであり、トナー粒子の丸さの度合いを示す。

【0035】形状係数＝（最大径／2）²× π ／投影面積

ここに、最大径とは、トナー粒子の平面上への投影像を2本の平行線ではさんだとき、その平行線の間隔が最大となる粒子の幅をいう。また、投影面積とは、トナー粒子の平面上への投影像の面積をいう。

【0036】本発明では、この形状係数は、走査型電子顕微鏡により2000倍にトナー粒子を拡大した写真を撮影し、ついでこの写真に基づいて「SCANNING IMAGE ANALYZER」（日本電子社製）を使用して写真画像の解析を行うことにより測定した。この際、100個のトナー粒子を使用して本発明の形状係数を上記算出式にて測定したものである。

【0037】この形状係数を制御する方法は特に限定されない。例えばトナー粒子を熱気流中に噴霧する方法、またはトナー粒子を気相中において衝撃力による機械的エネルギーを繰り返して付与する方法、あるいはトナーを溶解しない溶媒中に添加し旋回流を付与する方法等により、形状係数を1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子が65個数%以上にしたトナーを調製し、これを通常のトナー中へ本発明の範囲内になるように添加して調整する方法がある。また、いわゆる重合法トナーを調整する段階で全体の形状を制御し、形状係数を1.2～1.6の範囲にあるトナー粒子が65個数%以上に調整したトナーを同様に通常のトナーへ添加して調整する方法等

が挙げられる。

【0038】トナー粒子の形状係数の変動係数について説明する。トナー粒子の均一形状を示す一変数である「形状係数の変動係数」は下記式から算出される。

【0039】トナーの形状係数の変動係数＝（S1／K）×100（%）

式中、S1は100個のトナー粒子の形状係数の標準偏差を示し、Kは形状係数の平均値を示す。

【0040】高画質を達成する為の基本条件として、本発明に係るトナー粒子の形状係数の変動係数としては、16%以下のトナーが用いられるが、更に高画質化を促進するためには、形状係数の変動係数としては14%以下に調整される。

【0041】このトナーの形状係数及び形状係数の変動係数を、極めてロットのバラツキなく均一に制御するために、本発明のトナーを構成する樹脂粒子（重合体粒子）を調製（重合）、当該樹脂粒子を融着、形状制御させる工程において、形成されつつあるトナー粒子（着色粒子）の特性をモニタリングしながら適正な工程終了時期が決められる。

【0042】モニタリングするとは、インラインに測定装置を組み込みその測定結果に基づいて、工程条件の制御をするという意味である。即ち、形状などの測定をインラインに組み込んで、例えば樹脂粒子を水系媒体中で会合或いは融着させることで形成する重合法トナーでは、融着などの工程で逐次サンプリングを実施しながら形状や粒径を測定し、所望の形状になった時点で反応を停止する。

【0043】モニタリング方法としては、特に限定されるものではないが、フロー式粒子像分析装置FPIA-2000（東亜医用電子社製）を使用することができる。本装置は試料液を通過させつつリアルタイムで画像処理を行うことで形状をモニタリングできるため好適である。即ち、反応場よりポンプなどを使用し、常時モニターし、形状などを測定することを行い、所望の形状などになった時点で反応を停止するものである。

【0044】トナー粒子の個数粒度分布、個数変動係数について説明する。トナー粒子の均一形状を示す一変数である「個数粒度分布における個数変動係数」は、コールターカウンターT Aまたはコールターマルチサイザー（コールター社製）で測定される。本発明においてはコールターマルチサイザーを用い、粒度分布を出力するインターフェース（日科機製）、パーソナルコンピュータを接続して使用した。前記コールターマルチサイザーにおいて使用するアパーチャーとしては100 μ mのものをを用いて、1 μ m以上のトナーの体積、個数を測定して粒度分布及び個数平均粒径を算出した。個数粒度分布とは、粒子径に対するトナー粒子の相対度数を表すものであり、個数平均粒径とは、個数粒度分布におけるメジアン径を表すものである。トナーの「個数粒度分布にお

(6)

9

ける個数変動係数」(以下トナーの個数変動係数という)は下記式から算出される。

【0045】トナーの個数変動係数 $= (S2/Dn) \times 100 (\%)$

式中、S2は個数粒度分布における標準偏差を示し、Dnは個数平均粒径(μm)を示す。

【0046】本発明においては、トナーの基本特性として、帯電量分布がシャープであり、且つ、転写効率が高いことが必要であるが、前記記載のトナーの個数変動係数を27%以下になるように調整することが必須の要件である。また、このように調整されたトナーを画像形成装置に用いると、トナーの帯電特性が安定する、クリーニング不良が発生しにくい等の付随的な効果を示す。

【0047】トナーにおける個数変動係数を制御する方法は特に限定されない。例えば、トナー粒子を風力により分級する方法も使用できるが、個数変動係数をより小さくするためには液中での分級が効果的である。この液中で分級する方法としては、遠心分離機を用い、回転数を制御してトナー粒子径の違いにより生じる沈降速度差に応じてトナー粒子を分別回収し調製する方法がある。

【0048】特に懸濁重合法等によりトナーを製造する場合、個数粒度分布における個数変動係数を27%以下とするためには分級操作が必須である。懸濁重合法では、重合前に重合性単量体を水系媒体中にトナーとしての所望の大きさの油滴に分散させることが必要である。即ち、重合性単量体の大きな油滴に対して、ホモミキサーやホモジナイザーなどによる機械的な剪断を繰り返して、トナー粒子程度の大きさまで油滴を小さくすることとなるが、このような機械的な剪断による方法では、得られる油滴の個数粒度分布は広いものとなり、従って、これを重合してなるトナーの粒度分布も広いものとなる。このために分級操作が必須となる。

【0049】また、本発明に係るトナーとしては、トナー粒子の粒径をD(μm)とすると、自然対数 $\ln D$ を横軸にとり、この横軸を0.23間隔で複数の階級に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムにおいて、最頻階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m1)と、前記最頻階級の次に頻度の高い階級に含まれるトナー粒子の相対度数(m2)との和(M)が70%以上であるトナーであることが好ましい。

【0050】相対度数(m1)と相対度数(m2)との和(M)が70%以上であることにより、トナー粒子の粒度分布の分散が狭くなるので、当該トナーを画像形成工程に用いることにより選択現像の発生を確実に抑制することができる。

【0051】本発明において、前記の個数基準の粒度分布を示すヒストグラムは、自然対数 $\ln D$ (D:個々のトナー粒子の粒径)を0.23間隔で複数の階級(0~0.23:0.23~0.46:0.46~0.69:0.69~0.92:0.92~1.15:1.15~

10

1.38:1.38~1.61:1.61~1.84:1.84~2.07:2.07~2.30:2.30~2.53:2.53~2.76...)に分けた個数基準の粒度分布を示すヒストグラムであり、このヒストグラムは、下記の条件に従って、コールターマルチサイザにより測定されたサンプルの粒径データを、I/Oユニットを介してコンピュータに転送し、前記コンピュータにインストールされた粒度分布分析プログラムにより解析されたものである。

【0052】《測定条件》

(1) アパーチャー:100 μm

(2) サンプル調製法:電解液[ISOTON R-11(コールターサイエンティフィックジャパン社製)]50~100mlに界面活性剤(中性洗剤)を適量加えて攪拌し、これに測定試料10~20mgを加える。この系を超音波分散機にて1分間分散処理することにより調製する。

【0053】本発明に係るトナーは、トナー粒子の凝集性低減の観点から、粒子形状として、「角が無いトナー粒子」が好ましく用いられる。前記『角のないトナー粒子』について図1を用いて説明する。

【0054】本発明に係るトナーにおいては、トナーを構成するトナー粒子中、角がないトナー粒子の割合は50個数%以上であることが好ましく、更に好ましくは、70個数%以上である。

【0055】角がないトナー粒子の割合が50個数%以上であることにより、転写されたトナー層(粉体層)の空隙が減少して定着性が向上し、オフセットが発生しにくくなる。また、摩耗、破断しやすいトナー粒子および電荷の集中する部分を有するトナー粒子が減少することとなり、帯電量分布がシャープとなって、帯電性も安定し、良好な画質を長期にわたって形成できる。

【0056】ここに、「角がないトナー粒子」とは、電荷の集中するような突部またはストレスにより摩耗しやすいような突部を実質的に有しないトナー粒子を言い、具体的には以下のトナー粒子を角がないトナー粒子という。すなわち、図1(a)に示すように、トナー粒子Tの長径をLとすると、半径(L/10)の円Cで、トナー粒子Tの周囲線に対し1点で内側に接しつつ内側をころがした場合に、当該円CがトナーTの外側に実質的にはみださない場合を「角がないトナー粒子」という。「実質的にはみださない場合」とは、はみ出す円が存在する突起が1箇所以下である場合をいう。また、「トナー粒子の長径」とは、当該トナー粒子の平面上への投影像を2本の平行線ではさんだとき、その平行線の間隔が最大となる粒子の幅をいう。なお、図1(b)および(c)は、それぞれ角のあるトナー粒子の投影像を示している。

【0057】角がないトナー粒子の割合の測定は次のようにして行った。まず、走査型電子顕微鏡によりトナー

(7)

11

粒子を拡大した写真を撮影し、さらに拡大して15, 000倍の写真像を得る。次いでこの写真像について前記の角の有無を測定する。この測定を100個のトナー粒子について行った。

【0058】角がないトナーを得る方法は特に限定されるものではない。例えば、形状係数を制御する方法として前述したように、トナー粒子を熱気流中に噴霧する方法、またはトナー粒子を気相中において衝撃力による機械的エネルギーを繰り返して付与する方法、あるいはトナーを溶解しない溶媒中に添加し、旋回流を付与することによって得ることができる。

【0059】本発明に係るトナーに用いられる外添剤について説明する。請求項1に係るトナー粒子は、小粒径(2~10 μ m)で、且つ、均一化された形状を有するトナー粒子の表面に、外添剤として、短軸の長さに対する長軸の長さの比が2~20、該長軸の長さが10~200nmである酸化チタン微粒子または、円形度係数が0.976~1.000、個数平均粒径が35~140nmである疎水化処理した金属酸化物粒子を有するように調製することにより、本発明に記載の効果が得られることが判った。

【0060】本発明に係る酸化チタン微粒子について説明する。請求項1の発明に係る酸化チタン微粒子としては、好ましくは針状の酸化チタン微粒子が用いられる。

【0061】ここで、針状とは、チタン微粒子の短軸の長さに対する長軸の長さの比が2~20、長軸の長さが10~200nmの範囲にあるものと定義されるが、短軸の長さに対する長軸の長さの比が4~16であり、長軸の長さが35~155nmの範囲にあるものが更に好ましく用いられる。

【0062】上記のような針状の酸化チタン微粒子をトナー粒子に外添することにより、接触帯電部材あるいは接触転写部材の汚染が著しく抑制することができ、長期にわたって安定した画像を得ることができる。

【0063】酸化チタン微粒子は、本発明に係るトナー粒子に対して0.1~5質量%、より好ましくは0.4~2質量%の配合量となるように添加され、また、シリカ、アルミナといった他の添加剤と併用してもよい。

【0064】本発明に係る酸化チタン微粒子の製造方法の一例を示すと、硫酸法で得られたメタチタン酸を使用する、あるいは、四塩化チタンやアルコキシドを加水分解する方法など公知の製造法で得られたチタン源、アルカリ金属源及びオキシリン化合物を混合し、該混合物を、好ましくは700~1000℃で、焼成する、いわゆるフラックス法において、チタン源として比表面積が20~120m²/gの微粒子ルチル型酸化チタンを用いることにより製造できる。アルカリ金属源としては、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属の塩化物、炭酸塩或はオキシ酸などを用いることができる。オキシリン化合物としては、ナトリウム、カリウム、アンモニウム

12

のリン酸塩やリン酸化物、オキシ酸などを用いることができる。

【0065】上記混合物を焼成する際の焼成温度は、700~1000℃、好ましくは800~900℃である。700℃より低い温度では針状になりにくく、又、1000℃以上の温度では焼結が進み好ましくない。得られた焼成物は、引き続き、水に分散させ洗浄するが、可溶性の塩を除き易くするため水溶液を加温するか、更には、酸やアルカリにより強制的に除去してもよい。

10 【0066】また、本発明に係るトナー粒子の帯電の湿度変動を抑制し、且つ、転写性を良好に保つ観点から、請求項2に係る酸化チタン微粒子は、水可溶性成分量が2~1800ppmのものが好ましく用いられるが、更に好ましくは、20~1200ppmである。

【0067】上記の水可溶性成分量は、前記、チタン製造工程において焼成後の洗浄条件により調整することが出来る。

20 【0068】水可溶性成分としては、製造工程で使われた条件剤や凝集剤に含まれるK⁺、Na⁺、Li⁺、Mg²⁺、PO₄²⁻、SO₄²⁻、Cl⁻等が挙げられる。水可溶性成分の測定は、二酸化チタン5gを水250ml中で煮沸し、冷却後濾過して得られる濾液100mlを蒸発乾固し、残量を秤量することによって行われる。

【0069】測定はJIS K5116-1973に記載された方法を参照して行う。また、水可溶性成分量は、上記記載のJISに準じたもので、上記残量を元の二酸化チタンに対する質量%で表したものである。

30 【0070】本発明に係る金属酸化物粒子について説明する。本発明に記載の効果をj得る観点から、請求項1の発明において用いられる金属酸化物粒子は、円形度係数が0.976~1.000、個数平均粒径が35~140nmである疎水化処理した金属酸化物粒子を用いることが必要である。

【0071】感光体への傷発生を低減し、且つ、画像のハーフトーンの均一性向上の観点から、本発明に係る金属酸化物粒子の円形度係数は、好ましくは0.982~0.996である。円形度係数とは、真円形状との相関係数を表す指標であるが、ここで、円形度係数は、フロー式粒子像分析装置FPIA-2000(東亜医用電子社製)を使用して算出することができる。

【0072】例えば、円形度係数0.982~0.996を示す金属酸化物粒子を爆燃法により製造する場合、金属酸化物粒子は、珪素と酸素とを反応速度が毎秒数百m程度以上の急速な燃焼反応により生成されることが好ましく、また、トナー粒子の流動性を向上させ、安定な転写性能を確保する観点から、嵩密度が300g/リットル以上に調整することが好ましい。

40 【0073】一般に、この方法で得られる金属酸化物粒子は密度が2.1mg/mm³以上と大きく表面が平滑な真球状を呈する。なお、通常の加水分解法によるコロ

50

(8)

13

イダルシリカの嵩密度は、50～200 g/リットルである。

【0074】また、転写性向上、トナー粒子からの離脱低減、帯電部材、転写部材への汚染防止の観点から、本発明に係る金属酸化物粒子の個数平均粒径としては、35～140 nmのものが用いられることが必要であるが、50～110 nmの範囲のものが好ましく用いられる。

【0075】ここで、金属酸化物粒子の個数平均粒径の測定は、コールターカウンターTA-II、コールターマルチサイザー、SLAD1000（島津製作所社製レーザー回折式粒径測定装置）等を用いて測定することができる。

【0076】上記の円形度係数の高い粒子を得る為の一手段として、本発明に係る金属酸化物粒子は、爆燃法を用いて製造したものが好ましく用いられる。

【0077】爆燃法を用いる金属酸化物微粒子は、例えば特開昭60-255602号公報記載の方法を参照して製造できる。ここで、爆燃法とは、気体雰囲気下に金属粉を分散させた状態で瞬間的に金属粉を酸化し、金属酸化物粒子を得る方法である。具体的には、まず反応容器中に酸素を含む反応ガスを充填させ、この反応ガス中に金属粉を分散させて高濃度の粉塵雲を形成する。ついで、アーク、プラズマ、化学炎等の適宜な発火源を用いて着火させることにより、金属粉が爆燃して金属酸化物微粒子の雲が生成する。

【0078】この場合、爆燃に用いる金属粉の粒径はできるだけ小さいことが望ましく、通常140 nm以下とすることが良い。金属粉の材質としては、アルミニウム、ケイ素、マンガ、ニオブ、ジルコニウム、チタン、マグネシウム、鉄などが例示されるが、これらの中ではケイ素が好ましいものである。

【0079】上記記載の金属酸化物粒子の中でも、シリカ粒子が特に好ましく用いられる。また、金属粉の粉塵雲の形成方法としては、反応ガスを形成するガスに金属粉を同伴させて反応容器中に送入する方法が好適に採用され、この場合、金属粉の粉塵雲中の金属濃度は少なくとも20 g/m³、通常500 g/m³以上、より好ましくは1000 g/m³以上であり、粉塵雲中の金属粉濃度は安定な着火のために濃い方が好ましい。

【0080】かかる金属粉の粉塵雲に着火すると金属粉表面に熱エネルギーが与えられ、金属粉の表面温度が上昇し、金属粉表面から金属の蒸気が周囲に広がる。この金属蒸気が反応ガスと混合して発火火炎を生じる。そして、生じた金属蒸気と反応ガスが混合され連鎖的に発火伝播するが、この時、金属粉末自体も破裂して飛散し、火炎伝播を促す。燃焼後は、金属酸化物のガスが自然冷却されることにより金属酸化物粒子が成長し、通常個数平均粒径が0.01～20 μmの球状ないしは多面体の微粒子が得られる。

14

【0081】上記爆燃により合成された金属酸化物微粒子は、自然冷却過程で成長した粒子であるので、高温下で熔融球状化された従来の球状粒子に比較して表面活性に富んだものであるという特徴があり、例えばこの方法で合成された球状シリカは表面に活性なシラノール基を多量に有する。

【0082】この爆燃により合成された金属酸化物微粒子は、さらに有機ケイ素化合物で表面処理することが流動性、帯電性向上のためには好ましい。表面処理法としては、従来から知られているような湿式処理あるいは高速攪拌装置を用い直接無機粉末に有機ケイ素化合物を噴霧したのち熱処理を加える方法がある。本発明においては、さらに効果的な表面処理法として、一般に表面処理に用いられる有機ケイ素化合物を用いて上述した爆燃により得られた直後の金属酸化物微粒子に反応容器内で有機ケイ素化合物を噴霧する方法が推奨される。この方法によれば金属酸化物微粒子の表面活性が非常に高いので効果的に表面処理が行われる。

【0083】表面処理に用いる有機ケイ素化合物としては、シリコンオイル、好ましくは次のようなシランカップリング剤が挙げられ、これらの化合物またはその加水分解物の1種を単独でまたは2種以上を併用して使用することができる。

【0084】 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{HS}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiNH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ これらの有機ケイ素化合物の使用量は、金属酸化物微粒子の比表面積と有機ケイ素化合物の分子占有面積で決定されるものであるが、通常金属酸化物微粒子の0.05～5質量%、望ましくは0.1～1質量%である。また、これらの有機ケイ素化合物を噴霧する場合、有機ケイ素化合物をそのまま噴霧したり、あるいは純水、望ましくはDBUなどの強塩基を含んだ純水とあらかじめ混合して噴霧する方法等を採用することができる。

【0085】また、上記記載の金属酸化物粒子の疎水性処理としては、アルミニウム、ケイ素、亜鉛などの金属酸化物による被覆処理、或は、各種のカップリング剤、脂肪酸化合物などの有機物による疎水化処理をすることが好ましい。

【0086】カップリング剤の一例であるシランカップリング剤は疎水化度、環境依存性及び流動性の向上のために使用するものであり、水溶性のものを使用しても良い。

【0087】このようなシランカップリング剤としては、化学構造式 $\text{R}_n\text{SiX}_{4-n}$ （式中、 n は0～3の整数であり、 R は水素原子、アルキル基及びアルケニル基等の有機基を表し、 X は塩素原子、メトキシ基及びエトキシ基等の加水分解基を表す。）で表される化合物を使用

(9)

15

することができ、クロロシラン、アルコキシシラン、シラザン、特殊シリル化剤のいずれのタイプを使用することも可能であるが、特にアルコキシシランが好ましい。アルコキシシランとしては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、i-ブチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、n-オクチルトリメトキシシラン、n-ドデシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、3-グリドキシプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができ、炭化水素基の炭素の数が2~10のものが好ましい。中でもi-ブチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリメトキシシランが特に好ましい。

【0088】また、上記処理量は酸化チタン100質量%に対して、10~100質量%であり、好ましくは20~70質量%の範囲である。その処理量が10質量%以下の場合には疎水化の低いものしか得られないだけでなく、乾燥時に強固な固着を生じ分散が悪くなり、又、100質量%以上の場合には比表面積の低下幅が大きく好ましくない。

【0089】上記記載の疎水化処理したシリカ粒子や酸化チタン微粒子は外添剤として用いられるが、更に、従来公知の無機微粒子や有機微粒子等も外添剤として使用出来る。これらの無機微粒子は疎水性であることが好ましい。

【0090】外添剤として使用できる無機微粒子の構成材料としては、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化タングステン、酸化アンチモン、酸化銅、酸化テルル、酸化マンガン、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸マグネシウム、窒化ケイ素、窒化炭素等が用いられる。

【0091】従来公知のシリカ粒子の具体例として、日本アエロジル(株)製の市販品R-805、R-976、R-974、R-972、R-812、R-809、ヘキスト(株)製のHVK-2150、H-200、キャボット(株)製の市販品TS-720、TS-530、TS-610、H-5、MS-5等が挙げられる。

【0092】また、従来公知のチタン微粒子の具体例としては、例えば、日本アエロジル(株)製の市販品T-805、T-604、テイカ(株)製の市販品MT-100S、MT-100B、MT-500BS、MT-600、MT-600SS、JA-1、富士チタン(株)製の市販品TA-300SI、TA-500、TAF-130、TAF-510、TAF-510T、出光興産(株)製の市販品IT-S、IT-OA、IT-OB、IT-OC等が挙げられる。

【0093】また、無機微粒子として用いられるアルミナ微粒子の具体例としては、例えば、日本アエロジル

16

(株)製の市販品RFY-C、C-604、石原産業(株)製の市販品TTO-55等が挙げられる。

【0094】外添剤として使用できる有機微粒子としては、数平均一次粒子径が10~2000nm程度の球形の微粒子を挙げることができる。かかる有機微粒子の構成材料としては、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、スチレン-メチルメタクリレート共重合体などを挙げることができる。

【0095】外添剤として使用できる滑剤としては、高級脂肪酸の金属塩を挙げることができる。かかる高級脂肪酸の金属塩の具体例としては、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸銅、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム等のステアリン酸金属塩；オレイン酸亜鉛、オレイン酸マンガン、オレイン酸鉄、オレイン酸銅、オレイン酸マグネシウム等のオレイン酸金属塩；パルミチン酸亜鉛、パルミチン酸銅、パルミチン酸マグネシウム、パルミチン酸カルシウム等のパルミチン酸金属塩；リノール酸亜鉛、リノール酸カルシウム等のリノール酸金属塩；リシノール酸亜鉛、リシノール酸カルシウムなどのリシノール酸金属塩等が挙げられる。

【0096】外添剤の添加量は、トナーに対して0.1~5質量%程度が好ましい。外添剤の添加工程に着いて説明する。

【0097】この工程は、乾燥処理されたトナー粒子に外添剤を添加する工程である。外添剤を添加するために使用される装置としては、タービュラーミキサー、ヘンシェルミキサー、ナウターミキサー、V型混合機などの種々の公知の混合装置を挙げることができる。

【0098】また、請求項3に係るトナー粒子は、請求項1に係るトナー粒子と同様に、上記記載のような均一化形状を有するトナー粒子が、水系媒体中で樹脂粒子を凝集、融着させる工程を経て作製され、前記トナー粒子中の残留界面活性剤量が1~1000ppm、2価または3価の金属元素の含有量が250~20000ppmであり、前記外添剤の1種として、水可溶性成分量が2~1800ppmであり、且つ、表面処理された酸化チタン微粒子を前記トナー粒子表面に有する(付着ともいう)ように調製することにより、本発明に記載の効果が得られるが、更に、トナー粒子表面の水分子の吸着に偏りがなくなり、転写性が改良され、特に湿度変動に由来する転写性の変化が著しく減少することがわかった。

【0099】請求項3に規定される発明の態様より、転写性の向上、とくに湿度変動による転写性の変化が減少することがわかった。

【0100】更に、請求項3に係る発明において、トナーの帯電保持機能を良好な状態に保ち、高温高湿下でのカブリ発生を抑え、転写性向上の観点から、また、低温低湿下での帯電量上昇を抑え、現像量を安定化させるという観点から、界面活性剤の含有量として、1~100

(10)

17

0 ppm含有するが、好ましくは、5～500 ppmであり、更に好ましくは、7～100 ppmである。

【0101】本発明に係る界面活性剤としては、前記水系媒体に界面活性剤を添加混合しておくのが好ましい。前記界面活性剤としては、例えば、硫酸エステル塩系、スルホン酸塩系、リン酸エステル系、せっけん系等のアニオン界面活性剤；アミン塩型、4級アンモニウム塩型等のカチオン界面活性剤；ポリエチレングリコール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物系、多価アルコール系等の非イオン系界面活性剤などが挙げられる。これらの中でもイオン性界面活性剤が好ましく、アニオン界面活性剤、カチオン系界面活性剤がより好ましい。前記非イオン系界面活性剤は、前記アニオン界面活性剤またはカチオン系界面活性剤と併用されるのが好ましい。前記界面活性剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0102】前記アニオン界面活性剤の具体例としては、ラウリン酸カリウム、オレイン酸ナトリウム、ヒマシ油ナトリウム等の脂肪酸セッケン類；オクチルサルフェート、ラウリルサルフェート、ラウリルエーテルサルフェート、ノニルフェニルエーテルサルフェート等の硫酸エステル類；ラウリルスルホネート、ドデシルベンゼンスルホネート、トリイソプロピルナフタレンスルホネート、ジブチルナフタレンスルホネートなどのアルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ナフタレンスルホネートホルマリン縮合物、モノオクチルスルホサクシネート、ジオクチルスルホサクシネート、ラウリン酸アミドスルホネート、オレイン酸アミドスルホネート等のスルホン酸塩類；ラウリルホスフェート、イソプロピルホスフェート、ノニルフェニルエーテルホスフェート等のリン酸エステル類；ジオクチルスルホコハク酸ナトリウムなどのジアルキルスルホコハク酸塩類、スルホコハク酸ラウリル2ナトリウム、ポリオキシエチレンスルホコハク酸ラウリル2ナトリウム等のスルホコハク酸塩類；などが挙げられる。

【0103】前記カチオン界面活性剤の具体例としては、ラウリルアミン塩酸塩、ステアリルアミン塩酸塩、オレイルアミン酢酸塩、ステアリルアミン酢酸塩、ステアリルアミノプロピルアミン酢酸塩等のアミン塩類；ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジラウリルジメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、ラウリルジヒドロキシエチルメチルアンモニウムクロライド、オレイルビスポリオキシエチレンメチルアンモニウムクロライド、ラウロイルアミノプロピルジメチルエチルアンモニウムエトサルフェート、ラウロイルアミノプロピルジメチルヒドロキシエチルアンモニウムパークロレート、アルキルベンゼンジメチルアンモニウムクロライド、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩類；などが挙げられ

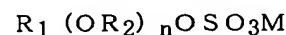
18

る。

【0104】前記非イオン性界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンオクチルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のアルキルフェニルエーテル類；ポリオキシエチレンラウレート、ポリオキシエチレンステアレート、ポリオキシエチレンオレート等のアルキルエステル類；ポリオキシエチレンラウリルアミノエーテル、ポリオキシエチレンステアリルアミノエーテル、ポリオキシエチレンオレイルアミノエーテル、ポリオキシエチレン大豆アミノエーテル、ポリオキシエチレン牛脂アミノエーテル等のアルキルアミン類；ポリオキシエチレンラウリン酸アミド、ポリオキシエチレンステアリン酸アミド、ポリオキシエチレンオレイン酸アミド等のアルキルアミド類；ポリオキシエチレンヒマシ油エーテル、ポリオキシエチレンナタネ油エーテル等の植物油エーテル類；ラウリン酸ジエタノールアミド、ステアリン酸ジエタノールアミド、オレイン酸ジエタノールアミド等のアルカノールアミド類；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート等のソルビタンエステルエーテル類；などが挙げられる。

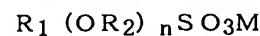
【0105】中でも、本発明において、特に好ましく用いられる界面活性剤は、下記一般式(1)、一般式(2)で表されるポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩構造を有する界面活性剤である。

【0106】一般式(1)



式中、 R_1 は、炭素数6～22を有するアルキル基またはアリールアルキル基、 R_2 は炭素数2～6のアルキレン基を表す。 n は1～11の整数を表し、 M は1価の金属元素またはアンモニウムイオンを表す。

【0107】一般式(2)



式中、 R_1 は炭素数6～22のアルキル基またはアリールアルキル基を表し、 R_2 は炭素数2～6のアルキレン基を表し、 n は1～11の整数を表す。 M は1価の金属元素またはアンモニウムイオンを表す。

【0108】一般式(1)、(2)において、 R_1 は炭素数6～22のアルキル基またはアリールアルキル基を表すが、好ましくは炭素数8～20のアルキル基またはアリールアルキル基であり、さらに好ましくは炭素数9～16のアルキル基またはアリールアルキル基である。

【0109】 R_1 で表される炭素数6～22のアルキル基としては、例えば、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、 n -デシル基、 n -ウンデシル

(11)

19

基、*n*-ヘキサデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0110】 R_1 で表されるアリアルアルキル基としては、ベンジル基、ジフェニルメチル基、シンナミル基、スチリル基、トリチル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0111】一般式(1)、(2)において、 R_2 は炭素数2～6のアルキレン基を表すが、好ましくは炭素数2～3のアルキレン基である。

【0112】 R_2 で表される炭素数2～6のアルキレン基としては、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、プロピレン基、エチルエチレン基等が挙げられ*

化合物(101): $C_{10}H_{21}(OCH_2CH_2)_2OSO_3Na$

化合物(102): $C_{10}H_{21}(OCH_2CH_2)_3OSO_3Na$

化合物(103): $C_{10}H_{21}(OCH_2CH_2)_2SO_3Na$

化合物(104): $C_{10}H_{21}(OCH_2CH_2)_3SO_3Na$

化合物(105): $C_8H_{17}(OCH_2CH(CH_3))_2OSO_3Na$

化合物(106): $C_{18}H_{37}(OCH_2CH_2)_2OSO_3Na$

本発明においては、トナーの帯電保持機能を良好な状態に保ち、高温高質下でのカブリ発生を抑え、転写性向上の観点から、また、低温低湿下での帯電量上昇を抑え、現像量を安定化させるという観点から、上記記載の一般式(1)、(2)で表される界面活性剤の本発明の静電荷像現像用トナー中の含有量としては、1～1000ppmが好ましく、更に好ましくは5～500ppmであり、特に好ましくは7～100ppmである。

【0117】トナーに界面活性剤を上記記載の範囲の量を含有させることで、本発明の静電荷像現像用トナーの帯電性は環境の影響に左右されず、常に均一、且つ、安定に付与、維持することが出来る。

【0118】本発明の静電荷像現像用トナー中の上記に記載の一般式(1)、(2)で表される界面活性剤の含有量の測定方法は以下の通りである。

【0119】トナー1gを50mlのクロロホルムに溶解させ、100mlのイオン交換水でクロロホルム層より界面活性剤を抽出、このクロロホルム層を100mlのイオン交換水でもう一度抽出、計200mlの抽出液(水層)を500mlまで希釈、この希釈液を試験液としてJIS 33636項に規定の方法に従いメチレンブルーで呈色させ、吸光度を測定し、別途作成した検量線より、トナー中の含有量を測定した。

【0120】また、一般式(1)、(2)で表される界面活性剤の構造は、上記の抽出物を 1H -NMRを用いて分析し、構造決定した。

【0121】また、上記記載の界面活性剤と同様に、トナーの帯電保持機能を良好な状態に保ち、高温高質下でのカブリ発生を抑え、転写性向上の観点から、また、低温低湿下での帯電量上昇を抑え、現像量を安定化させるという観点から、トナー粒子中の2価または3価の金属元素の含有量が250～20000ppmであることが

20

*る。

【0113】一般式(1)、(2)において、*n*は1～11の整数であるが、好ましくは2～10、更に好ましくは2～5であり、特に好ましくは2～3である。

【0114】一般式(1)、(2)において、*M*で表される1価の金属元素としてはナトリウム、カリウム、リチウムが挙げられる。中でも、ナトリウムが好ましく用いられる。

【0115】以下に、一般式(1)、(2)で表される界面活性剤の具体例を示すが本発明はこれらに限定されない。

【0116】

必要であるが、好ましくは800～5000ppmである。

【0122】上記記載の金属元素をトナー粒子中に取り込む手段として、水系媒体中で樹脂粒子を凝集、融着させる工程において、凝集剤として2価または3価の金属塩を用いることにより、トナー粒子中に取り込むことが出来る。

【0123】本発明においては、水系媒体中で調製した樹脂粒子の分散液から、樹脂粒子を塩析、凝集、融着する工程において、金属塩が凝集剤として好ましく用いられるが、更に好ましくは2価または3価の金属塩を凝集剤として用いることである。その理由は、1価の金属塩より2価、3価の金属塩のほうが臨界凝集濃度(凝析値あるいは凝析点)が小さいからである。

【0124】前記凝集剤(凝集停止剤として用いられることもある)として用いられる金属塩について説明する。

【0125】金属塩としては、1価の金属、例えばナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属の塩、2価の金属、例えばカルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属の塩、マンガン、銅等の2価の金属塩、鉄、アルミニウム等の3価の金属塩等が挙げられる。これら金属塩の具体例を以下に示す。

【0126】1価の金属の金属塩の具体例としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム等が挙げられる。2価の金属の金属塩としては、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、塩化亜鉛、硫酸銅、硫酸マグネシウム、硫酸マンガン等が挙げられる。3価の金属塩としては、塩化アルミニウム、塩化鉄等が挙げられる。これらは目的に応じて適宜選択される。

【0127】上記の臨界凝集濃度とは、水性分散液中の分散物の安定性に関する指標であり、凝集剤を添加し、

50

(12)

21

凝集が起こる点の濃度を示している。この臨界凝集濃度は、ラテックス自身及び分散剤により大きく変化する。例えば、岡村誠三他著、高分子化学17, 601 (1960) 等に記述されており、これらの記載に従えばその値を知ることが出来る。

【0128】また、別の方法として、目的とする粒子分散液に所望の塩を濃度を変えて添加し、その分散液の電位を測定し、電位が変化し出す点の塩濃度を臨界凝集濃度とすることも可能である。

【0129】本発明に係る2価または3価の金属元素としては、2価の金属、例えばカルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属、マンガン、銅等の2価の金属、鉄、アルミニウム等の3価の金属等が挙げられる。これら金属元素を含有する金属塩の具体例を以下に示す。

【0130】2価の金属元素の金属塩としては、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、塩化亜鉛、硫酸銅、硫酸マグネシウム、硫酸マンガン等が挙げられる。

【0131】3価の金属元素の金属塩としては、塩化アルミニウム、塩化鉄等が挙げられる。これらは目的に応じて適宜選択され、適宜、混合されて用いても良い。

【0132】本発明に係る上記記載の金属塩を用いて臨界凝集濃度以上の濃度になるように重合体微粒子分散液を処理する。この時、当然の事ながら、金属塩を直接加えるか、水溶液として加えるかは、その目的に応じて任意に選択される。水溶液として加える場合には、重合体粒子分散液の容量と金属塩水溶液の総容量に対し、添加した金属塩が重合体粒子の臨界凝集濃度以上になる必要がある。

【0133】凝集剤として用いられる金属塩の濃度は、臨界凝集濃度以上であれば良いが、好ましくは臨界凝集濃度の1.2倍以上、更に好ましくは1.5倍以上添加される。

【0134】尚、複合樹脂粒子（粒子が多層構成になっていたり、粒子中に添加剤等のような他の構成成分が含まれる場合を複合樹脂粒子と呼ぶ）や着色剤粒子が分散している分散液中に凝集剤を添加する際の当該分散液の温度は、複合樹脂粒子のガラス転移温度（ T_g ）以下であることが好ましく、具体的には5～55℃の範囲であることが好ましく、更に好ましくは10℃～45℃とされる。

【0135】凝集剤を添加するときの分散液の温度が、複合樹脂粒子のガラス転移温度（ T_g ）以上となる場合には、粒径の制御を行うことが困難となり巨大粒子が生成されやすい。

【0136】この塩析、凝集、融着する工程においては、複合樹脂粒子と着色剤粒子とが分散されてなる分散液の温度が、当該複合樹脂粒子のガラス転移温度（ T_g ）以下のときに、当該分散液を攪拌しながら凝集剤を添加し、その後速やかに当該分散液の加熱を開始して、

22

複合樹脂粒子のガラス転移温度（ T_g ）以上の温度とすることが好ましい。

【0137】また、本発明においては樹脂粒子と着色剤を水系媒体中において塩析、凝集、融着させて着色粒子（本発明では、トナー粒子と呼ぶ）を得た後、前記トナー粒子を水系媒体から分離するときに、水系媒体中に存在している界面活性剤のクラフト点以上の温度で行うことが好ましく、更に好ましくは、クラフト点～（クラフト点+20℃）の温度範囲で行うことである。

【0138】上記のクラフト点とは、界面活性剤を含有した水溶液が白濁化しはじめる温度であり、クラフト点の測定は下記のように行われる。

【0139】《クラフト点の測定》塩析、凝集、融着する工程で用いる水系媒体すなわち界面活性剤溶液に、実際に使用する量の凝集剤を加えた溶液を調製し、この溶液を1℃で5日間貯蔵した。次いで、この溶液を攪拌しながら透明になるまで徐々に加熱した。溶液が透明になった温度をクラフト点として定義する。

【0140】また、本発明においては、凝集剤に用いる2価（3価）の金属元素と凝集停止剤として加えられる前記の1価の金属元素の合計値が350～35000ppmであることが好ましい。

【0141】トナー中の金属イオン残存量の測定は、蛍光X線分析装置「システム3270型」〔理学電気工業（株）製〕を用いて、凝集剤として用いられる金属塩の金属種（例えば、塩化カルシウムに由来するカルシウム等）から発する蛍光X線強度を測定することによって求めることができる。具体的な測定法としては、凝集剤金属塩の含有割合が既知のトナーを複数用意し、各トナー5gをペレット化し、凝集剤金属塩の含有割合（質量ppm）と、当該金属塩の金属種からの蛍光X線強度（ピーク強度）との関係（検量線）を測定する。次いで、凝集剤金属塩の含有割合を測定すべきトナー（試料）を同様にペレット化し、凝集剤金属塩の金属種からの蛍光X線強度を測定し、含有割合すなわち「トナー中の金属イオン残存量」を求めることが出来る。

【0142】請求項3に係るトナーに用いられる外添剤についても、上記記載の外添剤を同様に用いることが出来る。

【0143】本発明に係るトナー粒子のBET比表面積について説明する。本発明に係るトナー粒子のBET比表面積は1.1～3.5g/m²であることが好ましく、更に好ましくは1.3～2.7g/m²である。

【0144】トナー粒子が前記の範囲のBET表面積を有することにより、外添剤が適度のトナーに対して固着するため、流動性に優れ、水分吸着による帯電量の低下がすくなくなるという効果が得られる。

【0145】前記のBET比表面積は、自動比表面積測定装置GEMINI 2375（島津製作所社製）によりBET一点法にて測定した。

(13)

23

【0146】本発明に係るトナー粒子に、離型剤の一例として用いられるエステル化合物について説明する。

【0147】柔らかいワックスがトナー表面に存在すると、外添剤が埋没し転写性が低下する。また、転写部材を汚染しないためにも、硬度が堅く、熔融粘度が低いエステルワックスが好ましく用いられる。

【0148】前記離型剤は、炭素数が12～35の高級アルコール及び／または炭素数12～35の高級脂肪酸からなるエステルを少なくとも1種含むが、仮に酸成分が前記炭素数12～35の高級脂肪酸である場合には、アルコール成分としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル等のモノアルコールの外、エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類及びその多量体、グリセリン等のトリオール類及びその多量体、ペンタエリスリトール等の多価アルコール、ソルビタン、コレステロール等が好適である。これらのアルコール成分が多価アルコールである場合の前記高級脂肪酸は、モノ置換体であってもよいし、多価置換体であってもよい。

【0149】前記離型剤の具体例としては、ステアリン酸ステアリル、パルミチン酸パルミチル、ベヘン酸ベヘニル、モンタン酸ステアリル等の炭素数12～35の高級アルコールと炭素数12～35の高級脂肪酸とからなるエステル類；ステアリン酸ブチル、ベヘン酸イソブチル、モンタン酸プロピル、オレイン酸2-エチルヘキシル等の炭素数12～35の高級脂肪酸と低級モノアルコールとからなるエステル類；モンタン酸モノエチレングリコールエステル、エチレングリコールジステアレート、モノステアリン酸グリセリド、モノベヘン酸グリセリド、トリパルミチン酸グリセリド、ペンタエリスリトールモノベヘネート、ペンタエリスリトールジリノレート、ペンタエリスリトールトリオレエート、ペンタエリスリトールテトラステアレート等の炭素数12～35の高級脂肪酸と多価アルコールとからなるエステル類；ジエチレングリコールモノベヘネート、ジエチレングリコールジベヘネート、ジプロピレングリコールモノステアレート、ジステアリン酸ジグリセリド、テトラステアリン酸トリグリセリド、ヘキサベヘン酸テトラグリセリド、デカステアリン酸デカグリセリド等の炭素数12～35の高級脂肪酸と多価アルコール多量体とからなるエ

24

ステル類；グリセリンモノアセトモノステアレート、グリセリンモノアセトモノリノレート、ジグリセリンモノアセトジステアレート等の炭素数12～35の高級脂肪酸と多価アルコールの単量体または多量体（短鎖の官能基が含有されていてもよい）とからなるエステル；ソルビタンモノステアレート、ソルビタンジベヘネート、ソルビタントリオレエート等のソルビタン高級脂肪酸エステル類；コレステリルステアレート、コレステリルオレエート、コレステリルリノレート等のコレステロール高級脂肪酸エステル類などが好適に挙げられる。本発明においては、これらの離型剤の中でも後述の実施例において用いたものは特に好ましい。これらの離型剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0150】前記離型剤の融点としては、トナーの保存性の観点からは、30℃以上が好ましく、40℃以上がより好ましく、50℃以上が特に好ましい。前記離型剤として用いる、炭素数が12～35の高級アルコール及び／または炭素数12～35の高級脂肪酸からなるエステルにおけるアルコール成分及び／または酸成分の炭素数は、上記融点を考慮して適宜決定することができる。

【0151】エステル化合物の中でも特に好ましく用いられる離型剤は下記一般式で表されるエステル系化合物である。

【0152】一般式



式中、nは1～4の整数を表し、好ましくは2～4、更に好ましくは3～4であり、特に好ましくは4である。

【0153】R₁、R₂は置換基を有しても良い炭化水素基を示す。

R₁：炭素数＝1～40、好ましくは1～20、更に好ましくは2～5

R₂：炭素数＝1～40、好ましくは16～30、更に好ましくは18～26

以下に、上記一般式で表されるエステル化合物の具体例として、例示化合物1)～例示化合物21)を示すが、本発明はこれらに限定されない。

【0154】

【化1】

(14)

25

26

- 1) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$
- 2) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$
- 3) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{21}-\text{CH}_3$
- 4) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_{19}-\text{CH}_3$
- 5) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{CH}_3$
- 6)
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{CH}_3$$
- 7)
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3$$
- 8)
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{COO}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{| \text{C}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3$$
- 9)
$$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{26}-\text{COO}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{| \text{C}}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3$$
- 10)
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 11)
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 12)
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 13)
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 14)
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 15)
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_{22}-\text{CH}_3 \end{array}$$

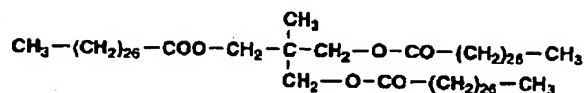
【0155】

【化2】

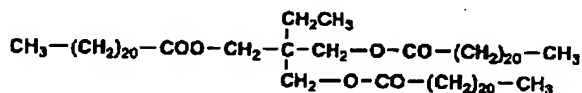
(15)

27

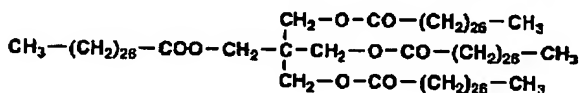
16)



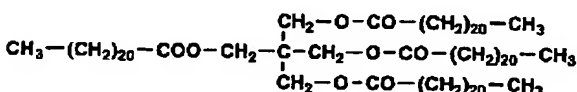
17)



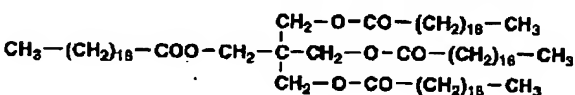
18)



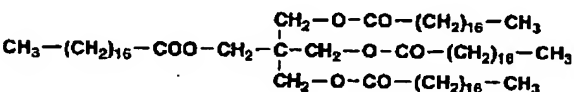
19)



20)



21)



28

【0156】本発明の静電荷像現像用トナーを構成する離型剤の含有割合としては、通常1～30質量%とされ、好ましくは2～25質量%、更に好ましくは4～20質量%とされる。

【0157】上記記載の離型剤は低分子量ポリプロピレン（数平均分子量＝1500～9000）や低分子量ポリエチレン等を更に添加してもよい。

【0158】本発明のトナー粒子は、結着樹脂相中に着色剤等が分離相を構成する海島構造を有する粒子が好ましく用いられるが、本発明においては、トナー粒子に占める島部の割合を表す尺度として、トナー粒子の海島構造における島部の占有状態をボロノイ分割して得られるボロノイ多角形の面積により示す。

【0159】また、本発明に記載の効果である、転写率の向上、ハーフトーンの均一性、微細ドットのチリがなくなるなどの効果が得られるので、本発明に係るトナー粒子は下記に定義されるようなボロノイ多角形（ボロノイ多面体ともいう）の面積の平均値が特定の範囲に入ることが好ましい。ここで、ボロノイ多角形について説明する。

【0160】本発明に係るボロノイ多角形の面積とは、トナー粒子中における島部の占有状況を示す。ボロノイ多角形あるいはボロノイ多面体とは、例えば岩波理化学事典にも掲載されている様に、空間中、あるいは平面上に多数の点が分散しているときに隣り合った点の垂直2等分面、垂直2等分線を作ることにより空間全体を多面体に、または平面全体を多角形に分割させ、この様にして形成される多面体をボロノイ多面体、多角形をボロノイ多角形と呼び、この様な空間や平面の分割をボロノイ分割と呼ぶ。

【0161】図2にボロノイ多角形（ボロノイ多面体）によって分割された本発明に係るトナー粒子の一例を示

す。

20 【0162】すなわち、本発明ではトナー粒子中に存在する島の重心に着目し、隣接し合う島の重心を結んで作られる垂直2等分線によって多角形を形成し、これらの多角形の面積を前記透過型電子顕微鏡より得られた撮影写真に基づき電子顕微鏡装置に設置された画像解析装置により算出する。

【0163】ここで、ボロノイ多角形の面積が大きいものとは、隣接し合う島の重心間の距離が離れたものであることを示すものであり、すなわち、粒子中における島部の占有状態の疎な状態のものを示すものである。また、ボロノイ多角形の面積の小さいものとは、隣接し合う島の重心間の距離が短く近接しているものを示し、すなわち粒子中の島の占有状態が密な状態であることを示す。

【0164】本発明では、トナー粒子中の島部のボロノイ多角形については1000個のトナーについて測定を行い、ボロノイ多角形の面積の平均値を算出した。

【0165】尚、ボロノイ多角形を数学的に一般定義すると、以下に示される式で定義されるものである。

【0166】《ボロノイ多角形の面積》2次元空間R²、または3次元空間R³におけるN個の独立した点P(i) (1 ≤ i ≤ N) についてボロノイ多角形V(i)の集合は、

$$V(i) = \{X \mid |X \cdot P(i)| < |X \cdot P(j)| \text{ for all } i \text{ to } j\}$$

式中、X、Pは位置ベクトルで、| | はユークリッド空間における距離を示す。

【0167】この様に定義されたV(i)はR²ではボロノイ多角形、R³ではボロノイ多面体を形成すると仮定し、V(i)とV(j)とが隣合うときにボロノイ多角形の境界は、点P(i)と点P(j)を結ぶ線分の垂

(16)

29

直2等分線の一部となるものと定義する。ユークリッド空間については、数理学大辞典等に定義、記載されているとおりのものである。

【0168】また、本発明のトナー粒子の重心、及びトナー粒子中の各島の重心は画像のモーメントによって得られるもので、透過型電子顕微鏡装置に設置された画像解析装置では自動的に算出される。ここで、トナー粒子の重心座標は、トナー粒子の任意の点における微小面積の有する輝度値とその任意の点の座標値との積を求め、そして、トナー粒子全体に存在する全座標について、その輝度と座標値の積を求め、その積の総和をトナー粒子の輝度（前述の様にして得られた各座標点における輝度値の総和）で除することで求められるものである。また、島の重心についても同様、島中の任意の座標点における輝度を求めることによって、島の重心も算出されるものである。この様に、本発明のトナー粒子の重心座標、及びトナー粒子中に存在する各島の重心座標とも各任意の点における輝度に基づき、すなわち画像の明暗から算出されるものである。

【0169】本発明では、トナー粒子中の隣接し合う島の重心間の垂直2等分線により形成されるボロノイ多角形の面積の平均値が20,000～120,000nm²であり、かつその面積の平均値の変動係数が25%以下のものである。本発明において、ボロノイ多角形の面積の変動係数は以下の式により算出される。

【0170】ボロノイ多角形の面積の変動係数 = $\{S4/K4\} \times 100 (\%)$

式中、S4はトナー粒子に存在する島部のボロノイ多角形の面積の標準偏差を示し、K4はボロノイ多角形の面積の平均値を示す。

【0171】また、本発明に係るトナー粒子中の隣接し合う島のボロノイ多角形の面積の平均値については、より好ましくは40,000～100,000nm²であり、かつその変動係数が20%以下である。

【0172】本発明に係るトナー粒子中の隣接し合う島の重心間の垂直2等分線により形成されるボロノイ多角形の面積の平均値は20,000～120,000nm²の範囲内にあるものであるが、この範囲から外れたものは、トナー粒子中における島部の占有状況が好ましくないものとなり、例えば粒子中に島として存在する着色剤がトナー粒子中へ効果的に添加されていないことを示すもので、本発明の効果を見出すことが困難となり好ましくない。

【0173】本発明に係るトナー粒子中の隣接し合う島より形成されるボロノイ多角形の面積の平均値の変動係数とは、ボロノイ多角形の面積のバラツキを特定するもので、すなわちトナー粒子中における島部の占有状態のばらつきを特定するものであり、ボロノイ多角形の面積の平均値の変動係数が25%以下の範囲であればよく、好ましくは20%以下である。なお、変動係数が0%のと

30

き、すなわち、ボロノイ多角形の面積の平均値にばらつきのない状態、換言すればトナー粒子中における島の占有状態に全くばらつきのない状態、どのトナー粒子も島の占有状態が同じものである必要性は全くない。

【0174】また、本発明では、トナー粒子の重心から特定範囲内に存在する島により形成されるボロノイ多角形の面積が、その範囲外に存在する島により形成されるボロノイ多角形の面積よりも小さいものであることを特徴としているものである。すなわち、本発明ではトナー粒子の重心から半径1000nmの外に存在する島によって形成されるボロノイ多角形の面積の平均値が半径1000nm以内に存在する島によって形成されるボロノイ多角形の面積の平均値よりも大きいものであり、このことはトナー粒子中においては、島の分散状態がトナー粒子の重心からある程度離れた箇所ではまばらになっていることを意味するものである。この条件を満足することで、本発明のトナーではトナー粒子中において島を適度に粒子中に分散させ本発明で達成させた効果が見出されるものである。

【0175】また、本発明では、ボロノイ多角形の面積が160,000nm²以上となる島がトナー粒子1個中に5～30個存在するものが好ましく、これは島が適度に分散していることを示すことを意味するものであり、この様に適度に島同士が距離を有していることで、トナー粒子中において島が偏在することがなく、着色剤がトナー粒子中に効果的に添加されていることを示す。

【0176】また、本発明のトナーでは、トナー粒子が海島構造を有するものが好ましく、また、トナー粒子の外周に沿った領域において島の存在しない領域を有するものが好ましく用いられる。前記のような海島構造を有するトナー粒子について、図3で示すトナー粒子の概略断面図を用いて具体的に説明する。

【0177】図3の概略断面図において、トナー粒子断面の外周に沿って長さa、深さbで示される領域が島を含まない領域である。

【0178】本発明に係るトナー粒子においては、トナー粒子断面の外周に沿う領域において、深さ100～200nm、長さ500～6000nmの島部を全く含まない領域を有するものが好ましく用いられる。

【0179】この様にトナー粒子の外周に沿った特定領域内には島を存在させないことにより、特に島がトナー粒子からこぼれ落ちることを効果的に防止し、更にトナー粒子に添加された結晶性物質や着色剤を適度に粒子内に分散させると共に加圧定着時において結晶性物質を効果的に滲出させることが出来ると推測している。

【0180】本発明に係るトナー粒子は、透過型電子顕微鏡観察の結果から、海島構造を有するものが好ましいが、トナー粒子中に添加される結晶性物質（例えば、上記記載の離型剤等）は結晶性物質の島が形成されており、着色剤は着色剤の島が形成されるもので、この様に

(17)

31

添加剤の種類毎に複数種類の島が形成されているものが好ましい。これまで述べてきた特性は、同種、すなわち、結晶性物質の島間、あるいは着色剤の島間における特性であって異種の島間でのものではない。

【0181】添加剤の異なる島、すなわち、結晶性物質の島と着色剤の島とは各々の輝度が異なるので、電子顕微鏡写真において容易に識別可能であり、前述した特性を算出する画像解析装置が誤って異種の島間の特性値を算出することはない様に設定されている。本発明のトナー粒子中における島について、結晶性物質の島は、フェレ径、島の形状係数、トナー粒子1個あたりに存在する島の個数によって特定されるものであり、また着色剤の島は、ボロノイ多角形の面積によって特定されるものである。

【0182】本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法について説明する。本発明のトナーは、着色剤の不存在下において樹脂粒子を形成し、当該樹脂粒子の分散液に着色剤粒子の分散液を加え、当該樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析、凝集、融着させることにより調製されるものである。

【0183】このように、樹脂粒子の調製を着色剤の存在しない系で行うことにより、複合樹脂粒子を得るための重合反応が阻害されることない。このため、本発明のトナーによれば、優れた耐オフセット性が損なわれることはなく、トナーの蓄積による定着装置の汚染や画像汚れを発生させることはない。

【0184】また、樹脂粒子を得るための重合反応が確実に行われる結果、得られるトナー粒子中に単量体やオリゴマーが残留するようなことはなく、当該トナーを使用する画像形成方法の熱定着工程において、異臭を発生させることはない。

【0185】さらに、得られるトナー粒子の表面特性は均質であり、帯電量分布もシャープとなるため、鮮鋭性に優れた画像を長期にわたり形成することができる。

【0186】本発明のトナーを構成する樹脂粒子は、樹脂からなる核粒子の表面を覆うように、当該核粒子を形成する樹脂とは分子量および／または組成の異なる樹脂からなる1または2以上の被覆層が形成されている多層構造の樹脂粒子が好ましい。

【0187】すなわち樹脂粒子の分子量分布は単分散ではなく、また、樹脂粒子は、通常、その中心部(核)～外層(殻)にかけて分子量勾配を有することが好ましい。

【0188】本発明において、樹脂粒子を得るために「多段重合法」を用いることが、分子量分布制御の観点から、すなわち定着強度、耐オフセット性を確保する観点から好ましい。本発明において、樹脂粒子を得るための「多段重合法」とは、単量体(n)を重合処理(第n段)して得られた樹脂粒子(n)の存在下に、単量体(n+1)を重合処理(第n+1段)して、当該樹脂粒

32

子(n)の表面に、単量体(n+1)の重合体(樹脂粒子(n)の構成樹脂とは分散および／または組成の異なる樹脂)からなる被覆層(n+1)を形成する方法を示す。

【0189】ここに、樹脂粒子(n)が核粒子である場合(n=1)には、「二段重合法」となり、樹脂粒子(n)が複合樹脂粒子である場合(n≥2)には、三段以上の多段重合法となる。

【0190】多段重合法によって得られる複合樹脂粒子中には、組成および／または分子量が異なる複数の樹脂が存在することになる。従って、当該複合樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析、凝集、融着させることにより得られるトナーは、トナー粒子間において、組成・分子量・表面特性のパラツキがきわめて小さい。

【0191】このようなトナー粒子間における組成・分子量・表面特性が均質であるトナーによれば、接触加熱方式による定着工程を含む画像形成方法において、画像支持体に対する良好な接着性(高い定着強度)を維持しながら、耐オフセット性および巻き付き防止特性の向上を図ることができ、適度の光沢を有する画像を得ることができる。

【0192】本発明の静電荷像現像用トナーの製造方法の一例を具体的に示すと、(1)樹脂粒子を得るための重合工程

(2)樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析、凝集、融着させてトナー粒子を得る塩析、凝集、融着する工程(II)、

(3)トナー粒子の分散系からトナー粒子を濾別し、トナー粒子から界面活性剤などを除去する濾過、洗浄工程、(4)洗浄処理されたトナー粒子を乾燥する乾燥工程、(5)乾燥処理されたトナー粒子に外添剤を添加する工程から構成される。

【0193】以下、各工程について説明する。離型剤を樹脂粒子(核粒子)に含有させる方法としては、離型剤を単量体に溶解させ、得られる単量体溶液を水系媒体中に油滴分散させ、この系を重合処理することにより、ラテックス粒子として得る方法を採用することができる。

【0194】《塩析、凝集、融着する工程(II)》この塩析、凝集、融着する工程(II)は、重合工程(I)によって得られた樹脂粒子と、着色剤粒子とを塩析、凝集、融着させる(塩析と融着とを同時に起こさせる)ことによって、非球形のトナー粒子を得る工程である。

【0195】この塩析、凝集、融着する工程(II)においては、複合樹脂粒子および着色剤粒子とともに、エステルワックスなどの離型剤、荷電制御剤などの内添剤粒子(数平均一次粒子径が10～1000nm程度の微粒子)を加え、塩析、凝集、融着させてもよい。

【0196】着色剤粒子は、表面改質されていてもよい。ここに、表面改質剤としては、従来公知のものを使用することができる。

【0197】着色剤粒子は、水性媒体中に分散された状

(18)

33

態で塩析、凝集、融着処理に供される。着色剤粒子が分散される水性媒体は、臨界ミセル濃度 (CMC) 以上の濃度で界面活性剤が溶解されている水溶液を挙げることができる。

【0198】ここに界面活性剤としては、多段重合工程 (I) で使用した界面活性剤と同一のものを使用することができる。

【0199】着色剤粒子の分散処理に使用する分散機は特に限定されないが、好ましくは、高速回転するローターを備えた攪拌装置「クレアミックス (CLEAR MIX)」(エム・テクニク (株) 製)、超音波分散機、機械的ホモジナイザー、マントンゴーリン、圧力式ホモジナイザー等の加圧分散機、ゲッツマンミル、ダイヤモンドファインミル等の媒体型分散機が挙げられる。

【0200】樹脂粒子と着色剤粒子とを塩析、凝集、融着させるためには、樹脂粒子および着色剤粒子が分散している分散液中に、臨界凝集濃度以上の凝集剤を添加するとともに、この分散液を、樹脂粒子のガラス転移温度 (T_g) 以上に加熱することが好ましい。

【0201】更に好ましくは、凝集剤により複合樹脂粒子が所望の粒径に達した段階で凝集停止剤が用いられる。その凝集停止剤としては、1価の金属塩、中でも塩化ナトリウムが好ましく用いられる。

【0202】塩析、凝集、融着させるために好適な温度範囲としては、($T_g + 10$) \sim ($T_g + 50$ $^{\circ}\text{C}$) とされ、特に好ましくは ($T_g + 15$) \sim ($T_g + 40$ $^{\circ}\text{C}$) とされる。また、融着を効果的に行なわせるために、水に無限溶解する有機溶媒を添加してもよい。

【0203】ここに、塩析、凝集、融着の際に使用する「凝集剤」としては、前述のようなアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩を挙げることができる。

【0204】本発明に係る塩析、凝集について説明する。本発明において、「塩析、凝集、融着」ととは、塩析 (粒子の凝集) と融着 (粒子間の界面消失) とが同時に起こること、または、塩析と融着とを同時に起こさせる行為をいう。

【0205】塩析と融着とを同時に行わせるためには、複合樹脂粒子を構成する樹脂のガラス転移温度 (T_g) 以上の温度条件下において粒子 (複合樹脂粒子、着色剤粒子) を凝集させることが好ましい。

【0206】本発明の静電荷像現象用トナーは、着色剤の不存在下において樹脂粒子を形成し、当該複合樹脂粒子の分散液に着色剤粒子の分散液を加え、あるいは必要に応じて離型剤分散液を加え当該樹脂粒子と着色剤粒子、離型剤、荷電制御剤とを塩析、凝集、融着させることにより調製されることが好ましい。

【0207】このように、樹脂粒子の調製を着色剤の存在しない系で行うことにより、複合樹脂粒子を得るための重合反応が阻害されることない。このため、本発明のトナーによれば、優れた耐オフセット性が損なわれるこ

34

とはなく、トナーの蓄積による定着装置の汚染や画像汚れを発生させることはない。

【0208】また、複合樹脂粒子を得るための重合反応が確実に行われる結果、得られるトナー粒子中に単量体やオリゴマーが残留するようなことはなく、当該トナーを使用する画像形成方法の熱定着工程において、異臭を発生させることはない。

【0209】さらに、得られるトナー粒子の表面特性は均質であり、帯電量分布もシャープとなるため、鮮鋭性に優れた画像を長期にわたり形成することができる。このようなトナー粒子間における組成・分子量・表面特性が均質であるトナーによれば、接触加熱方式による定着工程を含む画像形成方法において、画像支持体に対する良好な接着性 (高い定着強度) を維持しながら、耐オフセット性の向上を図ることができ、適度の光沢を有する画像を得ることができる。

【0210】上記記載の樹脂粒子形成に用いられる樹脂としては、例えば、熱可塑性結着樹脂などが挙げられ、具体的には、スチレン、パラクロロスチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン類の単独重合体または共重合体 (スチレン系樹脂) ; アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n -プロピル、アクリル酸 n -ブチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 n -プロピル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル等のビニル基を有するエステル類の単独重合体または共重合体 (ビニル系樹脂) ; アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のビニルニトリル類の単独重合体または共重合体 (ビニル系樹脂) ; ビニルメチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類の単独重合体または共重合体 (ビニル系樹脂) ; ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類の単独重合体または共重合体 (ビニル系樹脂) ; エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソブレン等のオレフィン類の単独重合体または共重合体 (オレフィン系樹脂) ; エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、セルロース樹脂、ポリエーテル樹脂等の非ビニル縮合系樹脂、及びこれらの非ビニル縮合系樹脂とビニル系モノマーとのグラフト重合体などが挙げられる。これらの樹脂は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0211】これらの樹脂の中でもビニル系樹脂が特に好ましい。ビニル系樹脂の場合、イオン性界面活性剤などを用いて乳化重合やシード重合により樹脂粒子分散液を容易に調製することができる点で有利である。前記ビニル系モノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、ケイ皮酸、フマル酸、ビニルスルホン酸、エチレンジイミン、ビニルピリジン、ビニルアミンなどのビニル系高分子酸やビニル系高分子塩基の原

(19)

35

料となるモノマーが挙げられる。本発明においては、前記樹脂粒子が、前記ビニル系モノマーをモノマー成分として含有するのが好ましい。本発明においては、これらのビニル系モノマーの中でも、ビニル系樹脂の形成反応の容易性等の点でビニル系高分子酸がより好ましく、具体的にはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、ケイ皮酸、フマル酸などのカルボキシ基を解離基として有する解離性ビニル系モノマーが、重合度やガラス転移点の制御の点で特に好ましい。

【0212】尚、前記解離性ビニル系モノマーにおける解離基の濃度は、例えば、高分子ラテックスの化学（高分子刊行会）に記載されているような、トナー粒子等の粒子を表面から溶解して定量する方法などにより決定することができる。なお、前記方法等により、粒子の表面から内部にかけての樹脂の分子量やガラス転移点を決定することもできる。

【0213】前記樹脂粒子の個数平均粒径としては、通常、大きくとも $1\mu\text{m}$ （ $1\mu\text{m}$ 以下）であり、 $0.01\sim 1\mu\text{m}$ であるのが好ましい。前記個数平均粒径が $1\mu\text{m}$ を越えると、最終的に得られる静電荷像現像用トナーの粒径分布が広がったり、遊離粒子の発生が生じ、性能や信頼性の低下を招き易い。一方、前記個数平均粒径が前記範囲内にあると前記欠点がない上、トナー間の偏在が減少し、トナー中の分散が良好となり、性能や信頼性のバラツキが小さくなる点で有利である。なお、前記個数平均粒径は、例えばコールターカウンターなどを用いて測定することができる。

【0214】前記着色剤分散液は、少なくとも着色剤を分散させてなる。前記着色剤としては、例えば、カーボンブラック、クロムイエロー、ハンザイエロー、ベンジジンイエロー、スレンイエロー、キノリンイエロー、パーマネントオレンジGTR、ピラズロンオレンジ、バルカンオレンジ、ウオッチャングレッド、パーマネントレッド、ブリリアントカーミン3B、ブリリアントカーミン6B、デュボンオイルレッド、ピラズロンレッド、リソールレッド、ローダミンBレーキ、レーキレッドC、ローズベンガル、アニリンブルー、ウルトラマリブルー、カルコオイルブルー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、マラカイトグリーンオキサレートなどの種々の顔料；アクリジン系、キサンテン系、アゾ系、ベンゾキノロン系、アジン系、アントラキノロン系、ジオキサジン系、チアジン系、アゾメチン系、インジゴ系、チオインジゴ系、フタロシアニン系、アニリンブラック系、ポリメチン系、トリフェニルメタン系、ジフェニルメタン系、チアジン系、チアゾール系、キサンテン系などの各種染料；などが挙げられる。これらの着色剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0215】前記着色剤の個数平均粒径としては、通常大きくとも $1\mu\text{m}$ （即ち $1\mu\text{m}$ 以下）であるが、大きく

36

とも $0.5\mu\text{m}$ （即ち $0.5\mu\text{m}$ 以下）が好ましく、 $0.01\sim 0.5\mu\text{m}$ が特に好ましい。前記個数平均粒径が $1\mu\text{m}$ を越えると、最終的に得られる静電荷像現像用トナーの粒径分布が広がったり、遊離粒子の発生が生じ、性能や信頼性の低下を招き易い。一方、前記個数平均粒径が前記範囲内にあると前記欠点がない上、トナー間の偏在が減少し、トナー中の分散が良好となり、性能や信頼性のバラツキが小さくなる点で有利である。更に、前記個数平均粒径が $0.5\mu\text{m}$ 以下であると、得られるトナー粒子が、発色性、色再現性、OHP透過性等に優れる点で有利である。なお、前記個数平均粒径は、例えばマイクロトラックなどを用いて測定することができる。

【0216】本発明に用いられる帯電制御剤としては、例えば、4級アンモニウム塩化合物、ニグロシン系化合物、アルミ、鉄、クロムなどの錯体からなる染料、トリフェニルメタン系顔料などが挙げられる。なお、本発明における帯電制御剤としては、凝集時や融合時の安定性に影響するイオン強度の制御と廃水汚染減少の点で、水に溶解しにくい素材のものが好ましい。

【0217】本発明に用いられる現像剤について説明する。本発明のトナーは、一成分現像剤でも二成分現像剤として用いてもよい。

【0218】一成分現像剤として用いる場合は、非磁性一成分現像剤、あるいはトナー中に $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ 程度の磁性粒子を含有させ磁性一成分現像剤としたものがあげられ、いずれも使用することができる。

【0219】また、キャリアと混合して二成分現像剤として用いることができる。この場合は、キャリアの磁性粒子として、鉄、フェライト、マグネタイト等の金属、それらの金属とアルミニウム、鉛等の金属との合金等の従来から公知の材料を用いることができる。特にフェライト粒子が好ましい。上記磁性粒子は、その個数平均粒径としては $15\sim 100\mu\text{m}$ 、より好ましくは $25\sim 80\mu\text{m}$ のものがよい。

【0220】キャリアの個数平均粒径の測定は、代表的には湿式分散機を備えたレーザ回折式粒度分布測定装置「ヘロス（HELOS）」（シンパティック（SYMPATEC）社製）により測定することができる。

【0221】本発明に係る画像形成方法について説明する。本発明に係る画像形成方法とは、感光体上に帯電、像露光を行って形成した静電潜像を、静電潜像現像用トナーを含有する現像剤にて現像し形成したトナー画像を、接触転写方式を用いて転写材に転写し、その後分離、定着及びクリーニングを行う各工程を繰り返すことにより、多数枚の画像を形成する画像形成方法を云う。

【0222】図4は転写ロールを用いた画像形成装置の一例を示す概略構成図である。図4に於いて感光体10は矢印方向に回転する有機感光体であり、11は前記感光体に一様な帯電を付与する帯電器であり、帯電器はコ

(20)

37

ロナ放電器、ローラ帯電器、磁気ブラシ帯電器であってもよい。12はアナログ像露光または半導体レーザー、発光ダイオード等を用いたデジタル像露光光であり、該像露光光により感光体上に静電潜像が形成される。この静電潜像は個数平均粒径 $2\sim 10\mu\text{m}$ の微粒子トナーを含有する現像剤を収納する現像器13により接触または非接触で現像されて、前記感光体上にトナー画像が形成される。

【0223】前記トナー画像はタイミングを合わせて搬送された転写材P上に転写ロール15により直流バイアス印加下、感光体への押圧力 $2.5\sim 100\text{kPa}$ 、好ましくは $10\sim 80\text{kPa}$ で転写される。

【0224】前記転写ロール15へバイアス印加する直流バイアスの電源16は、好ましくは定電流電源または定電圧電源であり、前記定電流電源の場合は $5\sim 15\mu\text{A}$ であり、定電圧電源の場合は絶対値で $400\sim 1500\text{V}$ である。

【0225】前記転写ロール15により画像が転写された転写材Pは感光体10から分離極14により分離され図示しない定着器へと搬送されて加熱定着される。

【0226】転写後の感光体表面は、クリーニングブレード17によりクリーニングされ、その後除電ランプ(PCL)18で除電されて次の画像形成に備えられる。なお19は給紙ローラであり、20は定着器である。

【0227】(中間転写体)感光体から転写材へトナー画像の転写は、中間転写体を用いる方式でも行うことが出来る。即ち、各々4色の現像剤ごとに画像形成部(画像形成ユニット)を設け、各画像形成部に於いて各感光体に各色ごとの可視画像を形成し、これら可視画像を中間転写体に順次転写し、一括して転写材(通常は普通紙であるが、転写可能なものであれば特に限定はない)に転写後、定着してカラー画像を得る方式にも好ましく用いることが出来る。

【0228】複数色の画像を画像形成部にて形成し、これを同一中間転写体に順次重ねて転写するようにした画像形成方法を図に基づいて説明する。

【0229】図5は中間転写体(転写ベルト)を用いた画像形成装置の一例を示す概略構成図である。

【0230】図5に於いて、カラー画像を得るため画像形成装置は、複数個の画像形成ユニットを備え、各画像形成ユニットにてそれぞれ色の異なる可視画像(トナー画像)を形成し、該トナー画像を同一中間転写体に順次重ねて転写するような画像形成方法である。

【0231】ここでは、第1、第2、第3及び第4の画像形成ユニットPa、Pb、Pc及びPdが並設されており、該画像形成部はそれぞれ静電潜像形成体である感光体1a、1b、1c及び1dを具備している。

【0232】感光体1a、1b、1c及び1dはその外周側に潜像形成部2a、2b、2c及び2d、現像部3

38

a、3b、3c及び3d、転写放電部4a、4b、4c及び4d、クリーニング部材及びゴムブレードを有するクリーニング器5a、5b、5c及び5d、帯電器6a、6b、6c及び6dが配置されている。

【0233】このような構成にて、先ず、第1画像形成ユニットPaの感光体1a上に潜像形成部2aによって原稿画像における、例えばイエロー成分色の潜像が形成される。該潜像は現像部3aのイエロートナーを含有する現像剤で可視画像とされ、転写放電部4aにて、転写ベルト21に転写される。

【0234】一方、上記のようにイエロートナー画像が転写ベルト21に転写されている間に、第2画像形成ユニットPbではマゼンタ成分色の潜像が感光体1b上に形成され、続いて現像部3bでマゼンタトナーを含有する現像剤で可視画像とされる。この可視画像(マゼンタトナー画像)は、上記の第1画像形成ユニットPaでの転写が終了した転写ベルトが転写放電部4bに搬入されたときに、該転写ベルト21の所定位置に重ねて転写される。

【0235】以下、上記と同様な方法により第3、第4の画像形成ユニットPc、Pdによってシアン成分色、ブラック成分色の画像形成が行われ、上記同一の転写ベルト上に、シアントナー画像、ブラクトナー画像が重ねて転写される。このような画像形成プロセスが終了した時点で、転写ベルト21上に多色重ね合せ画像が得られる。一方、転写が終了した各感光体1a、1b、1c及び1dはクリーニング器5a、5b、5c及び5dにより残留トナーが除去され、引き続き行われる次の潜像形成のために供せられる。

【0236】尚、前記画像形成装置では、転写ベルト21が用いられており、図5に於いて、転写ベルト21は右側から左側へと搬送され、その搬送過程で、各画像形成ユニットPa、Pb、Pc及びPdにおける各転写放電部4a、4b、4c及び4dを通過し、各色転写画像が転写される。

【0237】転写ベルト21が第4画像形成ユニットPdを通過すると、AC電圧が分離除電放電器22dに加えられ、転写ベルト21は除電され、転写材Pにトナー像が一括転写される。その後転写材Pは定着装置23に入り、定着され、排出口25から排出される。

【0238】尚、図中、22a、22b、22c及び22dは分離除電放電器である。又、トナー像の転写を終えた転写ベルト21は、ブラシ状クリーニング部材とゴムブレードを併用したクリーニング器24により、転写残トナーがクリーニングされて、次の画像形成に備えられる。

【0239】尚、前記した如く、搬送ベルトの如き長尺の転写ベルト21を用いて、その上に多色重ね合わせ像を作り、それを転写材に一括転写する構成にしても、その画像形成ユニットにそれぞれ独立した転写ベルトを具

(21)

39

備させ、それから転写材へ、順次各転写ベルトから転写する構成にしてもよい。

【0240】尚、前記転写ベルトとしては、例えばポリイミド、ポリエーテル、ポリアミド或いはテトラフルオロエチレン・パーフルオロビニルエーテル共重合体等の表面抵抗が $10^{14}\Omega$ 以上で、厚さ $20\mu\text{m}$ 程度の高抵抗フィルムの上に、フッ素系またはシリコン系樹脂に導電剤を添加して表面抵抗を $10^5\sim 10^8\Omega$ とした $5\sim 15\mu\text{m}$ 厚の離型層を設けて成るエンドレスフィルムが用いられる。

【0241】また、本発明に使用される好適な定着方法としては、いわゆる接触加熱方式を図6(a)、(b)を用いて説明する。

【0242】図6(a)、(b)は、各々、本発明に用いられる定着器の一態様を示す概略断面図である。

【0243】本発明においては、特に、接触加熱方式として、熱圧定着方式、さらには熱ロール定着方式および固定配置された加熱体を内包した回転する加圧部材により定着する圧接加熱定着方式をあげることができる。

【0244】熱ロール定着方式では、多くの場合表面にテトラフルオロエチレンやポリテトラフルオロエチレン・パーフルオロアルコキシビニルエーテル共重合体類等を被覆した鉄やアルミニウム等で構成される金属シリンダー内部に熱源を有する上ローラーとシリコンゴム等で形成された下ローラーとから形成されている。熱源としては、線状のヒーターを有し、上ローラーの表面温度を $120\sim 200^\circ\text{C}$ 程度に加熱するものが代表例である。定着部に於いては上ローラーと下ローラー間に圧力を加え、下ローラーを変形させ、いわゆるニップを形成する。ニップ幅としては $1\sim 10\text{mm}$ 、好ましくは $1.5\sim 7\text{mm}$ である。定着線速は $40\text{mm}/\text{sec}\sim 600\text{mm}/\text{sec}$ が好ましい。

【0245】定着クリーニングの機構を付与して使用してもよい。この方式としてはシリコンオイルを定着の上ローラーあるいはフィルムに供給する方式やシリコンオイルを含浸したパッド、ローラー、ウェーブ等でクリーニングする方法が使用できる。

【0246】次に、本発明で用いられる固定配置された加熱体を内包した回転する加圧部材により定着する方式について説明する。

【0247】この定着方式は、固定配置された加熱体と、該加熱体に対向圧接し、且つフィルムを介して転写材を加熱体に密着させる加圧部材とにより圧接加熱定着する方式である。

【0248】この圧接加熱定着器は、加熱体が従来の加熱ローラーに比べて熱容量が小さく、転写材の通過方向と直角方向にライン状の加熱部を有するものであり、通常加熱部の最高温度は $100\sim 300^\circ\text{C}$ である。

【0249】なお、圧接加熱定着とは、通常よく用いられるごとく加熱部材と加圧部材の間を、未定着トナーを

40

した転写材を通す方式等、加熱源に未定着トナー像を押し当てて定着する方法である。こうすることにより加熱が迅速に行われるため、定着の高速化が可能となるが、温度制御が難しく、加熱源表面部分等の未定着トナーを直接圧接される部分に、トナーが付着残留したいわゆるトナーオフセットが起こりやすく、また転写材が定着器に巻き付きを起こす等の故障も起こしやすいという問題点もある。

【0250】この定着方式では、装置に固定支持された低熱容量のライン状加熱体は、厚さにして $0.2\sim 5.0\text{mm}$ 、さらに好ましくは $0.5\sim 3.5\text{mm}$ で幅 $10\sim 15\text{mm}$ 、長手長 $240\sim 400\text{mm}$ のアルミナ基板に抵抗材料を $1.0\sim 2.5\text{mm}$ に塗布したもので両端より通電される。

【0251】通電はDC 100V の周期 $15\sim 25\text{ms}$ のpuls波形で、温度センサーにより制御された温度・エネルギー放出量に応じたパルス幅に変化させてあたえる。低熱容量ライン状加熱体において、温度センサーで検出された温度 T_1 の場合、抵抗材料に対向するフィルムの表面温度 T_2 は T_1 よりも低い温度となる。ここで T_1 は $120\sim 220^\circ\text{C}$ が好ましく、 T_2 の温度は T_1 の温度と比較して $0.5\sim 10^\circ\text{C}$ 低いことが好ましい。また、フィルムがトナー表面より剥離する部分におけるフィルム材表面温度 T_3 は T_2 とほぼ同等である。フィルムは、この様にエネルギー制御・温度制御された加熱体に当接して図6(a)の中央矢印方向に移動する。これら定着用フィルムとして用いられるものは、厚みが $10\sim 35\mu\text{m}$ の耐熱フィルム、例えばポリエステル、ポリパーフルオロアルコキシビニルエーテル、ポリイミド、ポリエーテルイミドに、多くの場合はテフロン(登録商標)等のフッ素樹脂に導電材を添加し離型剤層を、 $5\sim 15\mu\text{m}$ 被覆させたエンドレスフィルムである。

【0252】フィルムの駆動には、駆動ローラーと従動ローラーにより駆動力とテンションをかけられて矢印方向へシワ・ヨレがなく搬送される。定着器としての線速は $40\sim 600\text{mm}/\text{sec}$ が好ましい。

【0253】加圧ローラーはシリコンゴム等の離型性の高いゴム弾性層を有し、フィルム材を介して加熱体に圧着され、圧接回転する。

【0254】また、上記にはエンドレスフィルムを用いた例を説明したが、図6(b)の様にフィルムシートの送り出し軸と巻き取り軸を使用し、有端のフィルム材を使用してもよい。さらには内部に駆動ローラー等を有しない単なる円筒状のものでもよい。

【0255】上記定着器にはクリーニング機構を付与して使用してもよい。クリーニング方式としては、各種シリコンオイルを定着用フィルムに供給する方式や各種シリコンオイルを含浸させたパッド、ローラー、ウェーブ等でクリーニングする方式が用いられる。

(22)

41

【0256】なお、シリコンオイルとしては、ポリジメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、ポリフェニルシロキサン等を使用することが出来る。さらに、フッ素を含有するシロキサンも好適に使用することが出来る。

【0257】次に図6にこの定着器の構成断面図の例を示す。図6(a)において、84は装置に固定支持された低熱容量ライン状加熱体であって、一例として高さが1.0mm、幅が10mm、長手長が240mmのアルミ基板85に抵抗材料86を幅1.0mmに塗工したものであり、長手方向両端部より通電される。

【0258】通電は例えばDC100Vで通常は周期20msecのパルス状波形でなされ、検温素子87からの信号によりコントロールされ所定温度に保たれる。このためエネルギー放出量に応じてパルス幅を変化させるが、その範囲は例えば0.5~5msecである。

【0259】このように制御された加熱体84に移動するフィルム88を介して未定着トナー像93を担持した転写材94を当接させてトナーを熱定着する。

【0260】ここで用いられるフィルム88は、駆動ローラー89と従動ローラー90によりテンションをかけられた状態でシワの発生なく移動する。95はシリコンゴム等で形成されたゴム弾性層を有する加圧ローラーであり、総圧0.4~2.0Nでフィルムを介して加熱体を加圧している。転写材94上の未定着トナー像93は、入口ガイド96により定着部に導かれ、加熱により定着像を得る。

【0261】以上はエンドレスベルトで説明したが、図6(b)のごとく、フィルムシート繰り出し軸91および巻き取り軸92を使用し、定着用のフィルムは有端のものでもよい。

【0262】

【実施例】以下、実施例にて本発明を詳細に説明するが本発明はこれらに限定されない。

【0263】実施例1

《ラテックスの調製》

(ラテックス1HMLの調製)

(1) 核粒子の調製 (第1段重合) : (ラテックス1Hの調製)

攪拌装置、温度センサー、冷却管、窒素導入装置を取り付けた5000mlのセパラブルフラスコに、下記のアニオン系界面活性剤(101)

(101) $C_{10}H_{21}(OCH_2CH_2)_2OSO_3Na$
7.08gをイオン交換水3010gに溶解させた界面活性剤溶液(水系媒体)を仕込み、窒素気流下230rpmの攪拌速度で攪拌しながら、内温を80℃に昇温させた。

【0264】この界面活性剤溶液に、重合開始剤(過硫酸カリウム:KPS)9.2gをイオン交換水200gに溶解させた開始剤溶液を添加し、温度を75℃とした

42

後、スチレン70.1g、n-ブチルアクリレート19.9g、メタクリル酸10.9gからなる単量体混合液を1時間かけて滴下し、この系を75℃にて2時間にわたり加熱、攪拌することにより重合(第1段重合)を行い、ラテックス(高分子量樹脂からなる樹脂粒子の分散液)を調製した。これを「ラテックス(1H)」とする。

【0265】(2) 中間層の形成(第2段重合) : (ラテックス1HMの調製)

10 攪拌装置を取り付けたフラスコ内において、スチレン105.6g、n-ブチルアクリレート30.0g、メタクリル酸6.2g、n-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステル5.6gからなる単量体混合液に、上記例示化合物20)で表されるエステル化合物(脂肪酸ユニットの炭素数20)98.0gを添加し、85℃に加熱し溶解させて単量体溶液を調製した。

【0266】一方、アニオン系界面活性剤(101)

1.6gをイオン交換水2700mlに溶解させた界面活性剤溶液を95℃に加熱し、この界面活性剤溶液に、核粒子の分散液である前記ラテックス(1H)を固形分換算で28g添加した後、循環経路を有する機械式分散機「クレアミックス(CLEARMIX)」(エム・テクニク(株)製)により、前記例示化合物19)の単量体溶液を6時間混合分散させ、分散粒子径(284nm)を有する乳化粒子(油滴)を含む分散液(乳化液)を調製した。

【0267】次いで、この分散液(乳化液)に、重合開始剤(KPS)5.1gをイオン交換水240mlに溶解させた開始剤溶液と、イオン交換水750mlとを添加し、この系を80~98℃にて1~12時間にわたり加熱攪拌することにより重合(第2段重合)を行い、ラテックス(高分子量樹脂からなる樹脂粒子の表面が中間分子量樹脂により被覆された構造の複合樹脂粒子の分散液)を得た。これを「ラテックス(1HM)」とする。

【0268】前記ラテックス(1HM)を乾燥し、走査型電子顕微鏡で観察したところ、ラテックスに取り込まれなかった例示化合物19)を主成分とする粒子(400~1000nm)が観察された。

【0269】(3) 外層の形成(第3段重合) : (ラテックス1HMLの調製)

上記のようにして得られたラテックス(1HM)に、重合開始剤(KPS)7.4gをイオン交換水200mlに溶解させた開始剤溶液を添加し、80℃の温度条件下に、スチレン300g、n-ブチルアクリレート95g、メタクリル酸15.3g、n-オクチル-3-メルカプトプロピオン酸エステル10.4gからなる単量体混合液を1時間かけて滴下した。滴下終了後、2時間にわたり加熱攪拌することにより重合(第3段重合)を行った後、28℃まで冷却しラテックス(高分子量樹脂からなる中心部と、中間分子量樹脂からなる中間層と、低

(23)

43

分子量樹脂からなる外層とを有し、前記中間層に例示化合物19)が含有されている複合樹脂粒子の分散液)を得た。このラテックスを「ラテックス(1HML)」とする。

【0270】このラテックス(1HML)を構成する複合樹脂粒子は、138,000、80,000および13,000にピーク分子量を有するものであり、また、この複合樹脂粒子の個数平均粒径は122nmであった。

【0271】(ラテックス2HMLの調製)ラテックス(1HML)の製造において、例示化合物20)の代わりに例示化合物21)(脂肪酸ユニットの炭素数18)とした以外は同様にして、ラテックス2HMLを得た。

【0272】このラテックス(2HML)を構成する複合樹脂粒子は、146,000、90,000および13,000にピーク分子量を有するものであり、また、この複合樹脂粒子の個数平均粒径は126nmであった。

【0273】(ラテックス3HMLの調製)ラテックス(3HML)の製造において、例示化合物20)の代わりに例示化合物18)(脂肪酸ユニットの炭素数28)とした以外は同様にして、ラテックス3HMLを得た。

【0274】このラテックス(3HML)を構成する複合樹脂粒子は、117,000、90,000および12,000にピーク分子量を有するものであり、また、この複合樹脂粒子の個数平均粒径は118nmであった。

【0275】《着色粒子1の製造》アニオン系界面活性剤(101)59.0gをイオン交換水1600mlに攪拌溶解した。この溶液を攪拌しながら、420.0gのC. I. ピグメント・レッド122を徐々に添加し、次いで、「クレアミックス」(エム・テクニク(株)製)を用いて分散処理することにより、着色剤粒子の分散液(以下、「着色剤分散液1」という)を調製した。この着色剤分散液における着色剤粒子の粒子径を、電気泳動光散乱光度計「ELS-800」(大塚電子社製)を用いて測定したところ、重量平均粒子径で89nmであった。

【0276】420.7gのラテックス1HML(固形分換算)、イオン交換水900gと、166gの着色剤分散液1とを、温度センサー、冷却管、窒素導入装置、攪拌装置を取り付けた反応容器(四つ口フラスコ)に入れ攪拌した。内温を30℃に調整した後、この溶液に5

44

モル/リットルの水酸化ナトリウム水溶液を加えてpHを8~10.0に調整した。

【0277】次いで、塩化マグネシウム6水和物12.1gをイオン交換水1000mlに溶解した水溶液を、攪拌下、30℃にて10分間かけて添加した。3分間放置した後昇温を開始し、この系を6~60分間かけて90℃まで昇温した。その状態で、「コールターカウンターTA-II」にて会合粒子の粒径を測定し、個数平均粒径が4~7μmになった時点で、塩化ナトリウム80.4gをイオン交換水1000mlに溶解した水溶液を添加して粒子成長を停止させ、さらに、熟成処理として液温度85~98℃にて2~12時間にわたり加熱攪拌することにより融着を継続させた。その後、30℃まで冷却し、塩酸を添加してpHを2.0に調整し、攪拌を停止した。生成した会合粒子を濾過し、45℃のイオン交換水で繰り返し洗浄し、その後、40℃の温風で乾燥して着色粒子1を得た。

【0278】ここで、着色粒子1の製造にあたり、上記記載の凝集工程のpH、熟成処理工程の温度、熟成時間、攪拌強度を制御して離型剤、着色剤分散状態、及び形状および形状係数の変動係数を制御し、さらに液中分級により、粒径および粒度分布の変動係数等を表1に示すように調整した。

【0279】(比較用着色粒子1~7の製造)着色粒子1の製造にあたり、上記記載の凝集工程のpH、熟成処理工程の温度、熟成時間、攪拌強度を制御して離型剤、着色剤分散状態、及び形状および形状係数の変動係数を制御し、さらに液中分級により、粒径および粒度分布の変動係数等を表1に示すように調整した以外は同様にして、比較用の着色粒子1~7を製造した。

【0280】(着色粒子2、3の製造)着色粒子1の製造において、ラテックス1HMLの代わりにラテックス2HMLを使用し、また、C. I. ピグメント・レッド122のかわりにピグメントイエロー180を使用し表1に示す特性を有する着色粒子2を製造した。

【0281】また、着色粒子1の製造において、ラテックス1HMLの代わりにラテックス3HMLを使用し、C. I. ピグメント・レッド122のかわりにフタロシアニン顔料(BASF社製、PB-FAST BLU E)を使用し、表1に示す特性を有する着色粒子3を製造した。

【0282】

【表1】

(24)

45

46

着色粒子番号	個数平均 粒径(μm)	形状係数 1.2~1.6 の割合(%)	形状係数の 割合(%)	形状係数の 変動係数(%)	角がない トナー粒子 の割合(%)	個数分布の 変動係数(%)	n1とn2 の和M(%)
着色粒子1	4.2	74.1	65.8	15.8	61	24.2	70.8
着色粒子2	4.8	68.4	65.4	15.4	52	24.5	65.5
着色粒子3	5.1	70.4	65.1	15.2	48	26.4	72.7
比較用着色粒子1	5.2	64.4	59.1	19.4	57	25.8	74.6
比較用着色粒子2	6.5	68.1	67.8	14.8	44	30.1	64.5
比較用着色粒子3	5.8	67.2	60.6	16.5	55	26.7	54.2
比較用着色粒子4	6.2	63.5	58.1	21.4	46	27.6	74.5
比較用着色粒子5	7.6	46.5	42.8	30.5	39	32.5	38.6
比較用着色粒子6	6.2	63.5	58.1	21.4	46	27.6	74.5
比較用着色粒子7	7.6	46.5	42.8	30.5	39	32.5	38.6

【0283】《本発明の静電荷像現像用トナー粒子1～5及び比較の静電荷像現像用トナー粒子1～13の作製》以上のようにして得られた着色粒子1～3及び比較用着色粒子1～7の各々に、表2に示す疎水性針状チタン（ノルマルブチルトリメトキシシランにより疎水化处理）1.0質量部、および／または、シリカ（爆燃法により製造されたもの、ヘキサメチルシラザンにより疎水化处理）0.8質量部を添加し、10リットルヘンシェルミキサーの回転翼の周速を30m/sに設定し混合した。尚、針状チタンと爆燃法により製造されたシリカ粒子の両方を添加する場合は、チタン粒子を添加して10分混合した後、爆燃法により製造されたシリカ粒子を添加し15分追加混合し、本発明の静電荷像現像用トナー粒子1～5、比較用の静電荷像現像用トナー粒子1～1*

*3を各々得た。ここで、前記記載のトナー粒子の各々を調製するにあたり、表3に示すように、トナー粒子のBET比表面積、エステルワックスの脂肪酸炭素数、アルコール炭素数、ボロノイ多角形の面積の平均値、変動係数、ボロノイ多角形の面積（160000nm²の成分(%)）などを調整した。

【0284】また、着色粒子から本発明及び比較の静電荷像現像用トナー粒子の各々を作製する過程において、前記記載の各々のトナー粒子の母体となる各々の着色粒子は、外部添加剤の添加等により、その形状および粒径は変化しない。

【0285】

【表2】

トナー粒子	トナー粒子 作製に用いた 着色粒子	酸化チタン 粒子の短軸、 長軸比	酸化チタン 粒子の長軸 長さ(nm)	シリカ 粒子の 円形度 係数	シリカ 粒子の 個数 平均粒径	酸化チタン 粒子の水可 溶成分量 (ppm)	トナー残留 界面活性剤 量(ppm)	トナー粒子 の金属元素 含有量(ppm)
本発明のトナー粒子1	着色粒子1	12	94	0.992	85	1100	560	680
本発明のトナー粒子2	着色粒子2	8	51	0.986	100	980	970	16440
本発明のトナー粒子3	着色粒子3	4	93	0.985	57	770	210	820
本発明のトナー粒子4	着色粒子1	12	82	—	—	1540	560	680
本発明のトナー粒子5	着色粒子1	—	—	0.992	107	—	420	12540
比較のトナー粒子1	比較用着色粒子1	12	94	0.992	56	740	306	6070
比較のトナー粒子2	比較用着色粒子2	12	94	0.990	96	520	161	9330
比較のトナー粒子3	比較用着色粒子3	12	94	0.994	90	410	225	17200
比較のトナー粒子4	比較用着色粒子4	12	94	0.983	76	1750	354	9140
比較のトナー粒子5	比較用着色粒子5	12	94	0.989	79	1550	452	9290
比較のトナー粒子6	着色粒子1	1.8	24	—	—	1100	560	680
比較のトナー粒子7	着色粒子1	22	160	—	—	1100	560	680
比較のトナー粒子8	着色粒子1	17	220	—	—	1100	560	680
比較のトナー粒子9	着色粒子1	3	9	—	—	1100	560	680
比較のトナー粒子10	着色粒子1	—	—	0.968	77	—	560	680
比較のトナー粒子11	着色粒子1	—	—	0.989	32	—	560	680
比較のトナー粒子12	比較用着色粒子6	10	155	0.985	52	1870	1240	22400
比較のトナー粒子13	比較用着色粒子7	15	118	0.993	94	—	10	230

【0286】

【表3】

(25)

47

48

トナー粒子	着色粒子	トナー粒子の BET比表面積 (g/m^2)	エステル ワックスの 脂肪酸炭素数	エステル ワックスの アルコール 炭素数	ポロノイ多角形 の面積平均値	ポロノイ 多角形の面積 の変動係数 (%)	ポロノイ 多角形の面積 160000nm ² の成分(%)
本発明のトナー粒子1	着色粒子1	2.5	20	5	84200	10.5	7.2
本発明のトナー粒子2	着色粒子2	2.6	18	5	77400	9.9	14.6
本発明のトナー粒子3	着色粒子3	2.6	28	5	66400	14.1	6.1
本発明のトナー粒子4	着色粒子1	1.2	20	5	84200	10.5	7.2
本発明のトナー粒子5	着色粒子1	1.2	20	5	84200	10.5	7.2
比較のトナー粒子1	比較用着色粒子1	2.7	20	5	77400	9.9	14.6
比較のトナー粒子2	比較用着色粒子2	2.8	20	5	46500	15.6	12.5
比較のトナー粒子3	比較用着色粒子3	2.6	20	5	86800	10.6	17.3
比較のトナー粒子4	比較用着色粒子4	2.4	20	5	76300	12.8	14.2
比較のトナー粒子5	比較用着色粒子5	2.2	20	5	78800	6.5	5.6
比較のトナー粒子6	着色粒子1	1.3	20	5	84200	10.5	7.2
比較のトナー粒子7	着色粒子1	1.2	20	5	84200	10.5	7.2
比較のトナー粒子8	着色粒子1	1.2	20	5	84200	10.5	7.2
比較のトナー粒子9	着色粒子1	1.3	20	5	84200	10.5	7.2
比較のトナー粒子10	着色粒子1	1.1	20	5	84200	10.5	7.2
比較のトナー粒子11	着色粒子1	1.2	20	5	84200	10.5	7.2
比較のトナー粒子12	比較用着色粒子6	1.3	20	5	78200	16.9	4.7
比較のトナー粒子13	比較用着色粒子7	1.5	20	5	79600	13.4	9.5

【0287】《キャリアの製造》

(フェライト芯材の製造) MnO を18mol%、 MgO を4mol%、 Fe_2O_3 を78mol%を、湿式ボールミルで2時間粉碎、混合し乾燥させた後に、900℃で2時間保持することにより仮焼成し、これをボールミルで3時間粉碎しスラリー化した。分散剤及びバインダーを添加し、スプレードライヤーにより造粒、乾燥し、その後1200℃、3時間本焼成を行い、抵抗 $4.3 \times 10^8 \Omega$ のフェライト芯材粒子を得た。

【0288】(被覆用樹脂の製造) 界面活性剤として炭素数12のアルキル基を有するベンゼンスルホン酸ナトリウムを用いた水溶液媒体中の濃度を0.3質量%とした乳化重合法により、シクロヘキシルメタクリレート／メチルメタクリレート(共重合比5/5)の共重合体を合成し、体積平均一次粒径0.1 μm 、質量平均分子量(Mw)200,000、数平均分子量(Mn)91,000、 $\text{Mw}/\text{Mn}=2.2$ 、軟化点温度(T_{sp})230℃及びガラス転移温度(T_g)110℃樹脂微粒子を得た。

【0289】尚、前記樹脂微粒子は、乳化状態において、水と共沸し、残存モノマー量を510ppmとした。次に、フェライト芯材粒子100質量部と、前記樹脂微粒子2質量部とを、攪拌羽根付き高速攪拌混合機に投入し、120℃で30分間攪拌混合して、機械的衝撃力の作用を使用して個数平均粒径61 μm の樹脂被覆キャリアを得た。

【0290】《現像剤の製造》上記記載の静電荷像現像用トナー粒子1～5、比較の静電荷像現像用トナー粒子1～13の各々と前記記載のキャリアとを混合し、表4に示すように、静電荷像現像用トナー濃度が6質量%の現像剤試料1～18を各々、調製した。

【0291】《現像剤の評価方法》上記のようにして得られた現像剤試料1～18の各々を図5に記載の、画像

形成プロセスを有するデジタル複写機に各現像剤を搭載し低温低湿環境下(温度10℃、相対湿度20%)、および高温高湿環境下(温度33℃、相対湿度80%)において、下記に示すようにハーフトーンの均一性、微細ドットのチリ、転写率を評価した。また、画素率65%の画像を10万枚形成する実写テストを行うことにより、転写体のフィルミングについて評価した。

【0292】尚、下記記載の評価を行うに当たり、デジタル複写機の設定条件は下記のように調整した。

【0293】(帯電条件) 帯電器; ローラー帯電器、初期帯電電位を-750V

(露光条件) 露光部電位を-50Vにする露光量に設定(現像条件J)

DCバイアス; -550V

転写ベルトとしては下記「転写ベルト」を用いた。「転写ベルト」は、ポリイミドフィルム(表面抵抗 $10^{14} \Omega$ 、厚さ20 μm の高抵抗フィルム)の上に、フッ素系樹脂に導電剤を添加して表面抵抗を $7 \times 10^6 \Omega$ とした10 μm の厚さの離型層を設けてなるエンドレスフィルム。

【0294】(ハーフトーンの均一性) 感光体フィルミング、転写性変動によるハーフトーン画像の均一性を評価した。ランクを下記として評価した。

【0295】ランクA: ムラの無い均一な画像(良好)
ランクB: スジ状の薄いムラが1本存在(実用上問題なし)

ランクC: スジ状の薄いムラが数本存在(実用不可)

ランクD: スジ状のはっきりしたムラが数本以上存在(不良)

(微細ドットのチリ) 画像全面に10%網点画像を形成し、ルーペにてドット周辺のチリを観察し、下記のようにランク評価を行った。

【0296】

(26)

49

◎：チリがほとんど検知できない

○：微かにチリがあるが、注視しなければ気づかない程度（実用可）

×：チリが容易に検知できるもの（実用不可）

（転写率の評価）下記式（1）により転写率（％）を求め、下記のようにランク評価した。

【0297】式（1）

$$\text{転写率（％）} = \{1 - (\text{回収トナーの質量} / \text{消費トナーの質量})\} \times 100$$

◎：転写率99.5％を超える（極めて良好）

○：99.0～99.5％（良好）

50

*△：95.0～99.0％未満（実用不可）

×：95.0％未満（不良）

（転写体フィルミングの評価）目視観察でフィルミングの有無を判定した。

【0298】未発生：転写体に曇りがなく、全くフィルミング確認されない

発生：転写体にフィルミングが確認できる
得られた評価結果を表4に示した。

【0299】

10 【表4】

*

現像剤	トナー粒子	ハーフトーンの均一性		微細ドット		転写率（％）		転写体のフィルミング		備考
		低温低湿	高温高湿	低温低湿	高温高湿	低温低湿	高温高湿	低温低湿	高温高湿	
1	本発明のトナー粒子1	A	A	◎	◎	◎	◎	未発生	未発生	本発明
2	本発明のトナー粒子2	A	A	◎	◎	◎	◎	未発生	未発生	本発明
3	本発明のトナー粒子3	A	A	◎	○	◎	◎	未発生	未発生	本発明
4	本発明のトナー粒子4	A	B	◎	○	◎	○	未発生	未発生	本発明
5	本発明のトナー粒子5	A	B	◎	○	◎	○	未発生	未発生	本発明
6	比較のトナー粒子1	C	D	×	×	△	×	未発生	発生	比較
7	比較のトナー粒子2	C	D	×	×	△	×	未発生	発生	比較
8	比較のトナー粒子3	C	D	×	×	△	×	未発生	発生	比較
9	比較のトナー粒子4	C	D	×	×	△	×	未発生	発生	比較
10	比較のトナー粒子5	C	D	×	×	△	×	未発生	発生	比較
11	比較のトナー粒子6	D	D	×	×	×	×	発生	発生	比較
12	比較のトナー粒子7	D	D	×	×	×	×	発生	発生	比較
13	比較のトナー粒子8	D	D	×	×	×	×	発生	発生	比較
14	比較のトナー粒子9	D	D	×	×	△	×	発生	発生	比較
15	比較のトナー粒子10	D	D	×	×	×	×	発生	発生	比較
16	比較のトナー粒子11	D	D	×	×	×	×	発生	発生	比較
17	比較のトナー粒子12	D	D	×	×	△	×	未発生	発生	比較
18	比較のトナー粒子13	D	D	×	×	△	×	未発生	発生	比較

【0300】表4から、比較と比べて本発明の試料は、ハーフトーンの均一性が良好であり、微細ドットのチリが無く、転写率、転写体のフィルミング等の特性にも優れていることが明らかである。

【0301】

【発明の効果】本発明により、ハーフトーンの均一性が良好であり、微細ドットのチリが無く、転写率、転写体のフィルミング等の特性にも優れている静電荷像現像用トナーを提供することが出来た。

【図面の簡単な説明】

【図1】（a）は、角のないトナー粒子の投影像を示す説明図であり、（b）および（c）は、それぞれ角のあるトナー粒子の投影像を示す説明図である。

【図2】本発明に用いられる、海島構造を有するトナー粒子をボロノイ多角形によって分割した概略断面図である。

【図3】本発明に用いられる、海島構造を有するトナー粒子の一例を示す概略断面図である。

【図4】転写ロールを用いた画像形成装置の一例を示す概略断面図。

【図5】転写ベルトを用いた画像形成装置の一例を示す概略断面図。

【図6】転写ベルトを用いた定着器の構成断面図。

【符号の説明】

10 感光体

11 帯電器

12 像露光光

13 現像器

14 分離極

15 転写ロール

16 バイアス電源

17 クリーニングブレード

18 除電ランプ

19 給紙ローラ

20 定着器

40 P 転写材

Pa、Pb、Pc、Pd 画像形成ユニット

1a、1b、1c、1d 感光体

2a、2b、2c、2d 潜像形成部

3a、3b、3c、3d 現像部

4a、4b、4c、4d 転写放電部

5a、5b、5c、5d クリーニング器

6a、6b、6c、6d 帯電器

21 転写ベルト

22a、22b、22c、22d 分離除電放電器

50 23 定着装置

(27)

51

- 24 クリーニング器
- 25 排出口
- 84 加熱体
- 85 アルミナ基板
- 86 抵抗材料
- 87 検温素子
- 88 フィルム

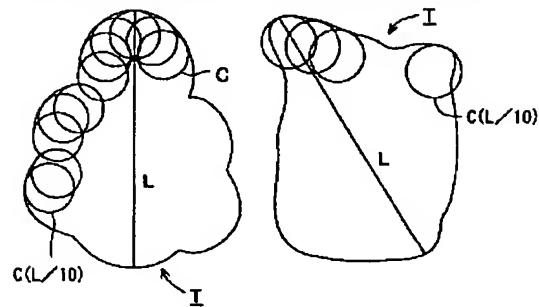
【図1】

52

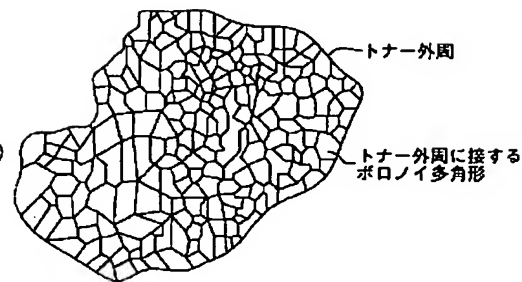
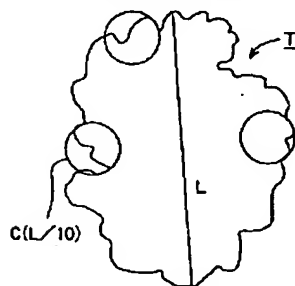
- 89 駆動ローラー
- 90 従動ローラー
- 91 繰り出し軸
- 92 巻き取り軸
- 93 未定着トナー像
- 94 転写材
- 95 加圧ローラー

【図2】

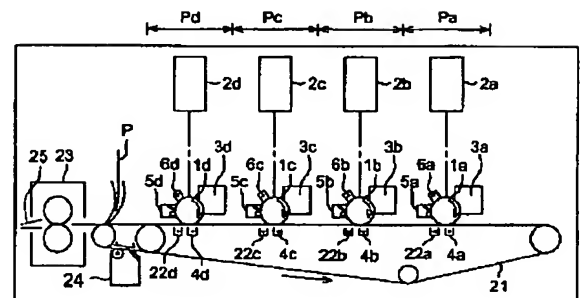
(a) 角がないトナー粒子 (b) 角があるトナー粒子



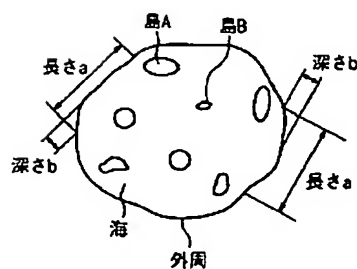
(c) 角があるトナー粒子



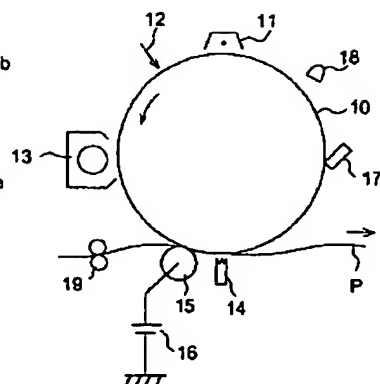
【図5】



【図3】

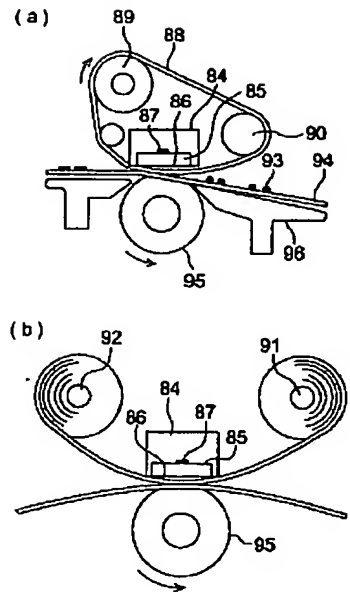


【図4】



(28)

【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 山崎 弘
東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式
会社内

Fターム(参考) 2H005 AA06 AA08 AB06 AB09 CA14
CB07 CB13 EA05 EA07 EA10

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-287410

(43)Date of publication of application : 03.10.2002

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

G03G 9/087

(21)Application number : 2001-085033

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 23.03.2001

(72)Inventor : OMURA TAKESHI
OSHIBA TOMOMI
SOEDA KAORI
YAMAZAKI HIROSHI

(54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER, METHOD FOR MANUFACTURING ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER AND METHOD FOR FORMING IMAGE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrostatic charge image developing toner which shows good uniformity in the halftone, which is free from dust of minute dots, which has an excellent transfer rate and prevents filming on a transfer body or the like.

SOLUTION: The electrostatic charge image developing toner features that the toner contain particles having 1.2 to 1.6 shape coefficient by $\geq 65\%$ in number and show $\leq 16\%$ coefficient of variation in the shape coefficient and $\leq 27\%$ coefficient of variation by number in the grain size distribution by number and that the surfaces of the toner particles have titanium oxide fine particles having 2 to 20 ratio of the major axial length to the minor axial length and 10 to 200 nm major axial length or silica particles having 0.976 to 1.000 circularity coefficient and 35 to 140 nm number average particle diameter and subjected to the hydrophobic treatment.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office